Ю.А.Золотов
В.М.Иванов
В.Г.Амелин

Химические тест-методы анализа



Москва • 2002

УРСС

ББК 24.1в6



Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-46013)

Золотов Юрий Александрович,
Иванов Вадим Михайлович,
Амелин Василий Григорьевич

Химические тест-методы анализа. — М.: Едиториал УРСС, 2002. — 304 с.

ISBN 5-354-00144-7

Монография посвящена химическим тестам, которые широко используются в экологической, промышленной, клинической, криминалистической сферах, и обеспечивают возможность простого и недорогого качественного, полуколичественного или количественного анализа. Обсуждены общие характеристики тест-систем: дефиниции, достоинства тестов, их химические основы, изготовление и особенности технических средств, методология использования. Детально описано применение экспресс-тестов во многих областях, указаны разнообразные тест-средства. Библиография насчитывает 691 ссылку, книга включает 89 обобщающих таблиц.

Монография рассчитана на специалистов в области химического анализа, экологии, криминалистики, медицины и может быть полезна студентам и аспирантам химических вузов.

Издательство «Едиториал УРСС». 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, д. 9.
Лицензия ИД №05175 от 25.06.2001 г. Подписано к печати 11.07.2002 г.
Формат 60×88/16. Тираж 1000 экз. Печ. л. 19. Зак. №35

Отпечатано в ООО «Арт-диал». 129110, г. Москва, ул. Б. Переяславская, 46.



ISBN 5-354-00144-7

Оглавление

Предисловие

Аналитическая лаборатория приходит «в поле». Химический анализ перемещается из лаборатории к тем местам, где находятся объекты анализа. Анализ «на месте» — быстро развивающееся направление. Перенос образцов заменяется переносом информации. Подобные утверждения теперь стали общим местом, и они справедливы. Кроме того, есть большая нужда в анализе все возрастающего числа проб, и предварительный скрининг, отбраковка образцов, даже в лаборатории, представляются совершенно необходимыми.

Экспрессные тест-методы химического анализа могут решать обе задачи.

Эта книга посвящена химическим тестам, которые широко используются в экологической, промышленной, клинической или криминалистической сферах и обеспечивают возможность простого и недорого анализа — качественного, полуколичественного и количественного. Тесты могут осуществляться неквалифицированным персоналом.

В книге обсуждаются общие характеристики тест-систем — дефиниции, достоинства тестов, их химические основы, изготовление и особенности технических средств, методология их использования.

Детально описано использование экспресс-тестов во многих областях, и для каждой рассматриваемой аналитической задачи указаны разнообразные тест-средства — бумажные полоски, индикаторные порошки, трубки, таблетки и т. д. К наиболее важным областям применения химических тест-методов относятся следующие: анализ воды на органические и неорганические компоненты, главным образом с точки зрения охраны окружающей среды; анализ воздуха, например на токсичные газы или пары алкоголя; обнаружение наркотиков, отравляющих и взрывчатых веществ; определение глюкозы, холестерина и других компонентов, важных с медицинской точки зрения.

Авторы искренне благодарят своих сотрудников в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН и Владимирском государственном университете за помощь в развитии новых тест-систем и подготовке этой книги.

Авторы

Глава 1

Введение: общая характеристика тест-систем

1.1. Дефиниции, цели использования и достоинства тест-систем

Дефиниции. Желательно пояснить некоторые (вообще-то более или менее понятные) термины, используемые в этой книге.

Тестирование (*тест*) в химическом анализе означает быструю и простую оценку присутствия и/или содержания химического компонента в образце.

Тест-средства — это компактные, легкие и обычно дешевые единичные устройства или приспособления для тестирования, наборы или системы таких единичных устройств (приспособлений).

Более важно дать определение тест-системам:

Тест-системы для химического анализа представляют собой простые, портативные, легкие и дешевые аналитические средства и соответствующие экспрессные методики для обнаружения и определения веществ без существенной пробоподготовки (иногда без отбора проб), без использования сложных стационарных приборов, лабораторного оборудования, без самой лаборатории, без сложной обработки результатов, а также подготовленного персонала; в большинстве случаев применяют автономные средства однократного использования.

Тест-методика (инструкция) описывает процедуру проведения теста, включая пробоотбор (если это необходимо), обнаружение и определение компонента или параметра.

Тест-форма — аналитическая форма реагента или комбинации реагентов и разного рода добавок, приспособленная к условиям тестирования и готовая к применению в этих условиях.

Общий принцип почти всех химических тест-методов — это использование аналитических реакций и реагентов в условиях и в формах, обеспечивающих получение визуально наблюдаемого или легко измеряемого эффекта; это, например, интенсивность окраски бумаги или длина окрашенной части трубки. Реагенты и различные добавки используют в виде заранее приготовленных растворов (в ампулах или капельницах) или иммобилизованными на твердом носителе — бумаге, силикагеле,

пенополиуретане и т. д. В качестве средств для тест-методов химического анализа могут быть использованы индикаторные бумаги, индикаторные порошки и трубки, таблетки и др.

Цели использования и достоинства. Во многих случаях тест-методы используют для предварительной оценки наличия и содержания компонентов. В этом случае уместна методология скрининга (см. гл. 5). Очень удобны тест-системы для оценки обобщенных показателей изучаемого объекта, например химического потребления кислорода — ХПК (chemical oxygen demand — COD) или суммы тяжелых металлов в водах. По мере их совершенствования тест-методы все в большей степени служат и будут служить единственным и окончательным средством анализа.

Тест-средства анализа можно использовать для управления дозирующими устройствами, например инсулиновым насосом для больных диабетом. Особую группу тест-средств составляют так называемые химические дозиметры, предназначенные для оценки суммарного количества вещества, появившегося в изучаемой среде за определенное время.

Особое значение имеют тест-методы для анализа «на месте» (on site), вне лаборатории.

На протяжении столетий, со времен алхимиков, химический анализ осуществлялся в лабораториях. Это было связано с необходимостью использовать специальную химическую посуду, специальное оборудование, например печи, а затем и измерительные приборы. Это было связано с применением не всегда безвредных химических веществ, что требовало как минимум хорошей вентиляции. Это определялось длительностью, сложностью и трудоемкостью операций разделения сложных смесей веществ. В значительной мере эти факторы действуют и в настоящее время, поэтому сотни тысяч, миллионы химических анализов проводятся в условиях аналитических лабораторий, причем теперь не только химических, но и физических и биологических. Так, любой исследовательский институт химического, геологического или металлургического профиля имеет аналитические лаборатории. То же самое можно сказать о любом химическом, нефтеперерабатывающем, фармацевтическом или металлургическом заводе. И в этих лабораториях обычно много сложных и дорогостоящих приборов.

В последнее время положение меняется: химический анализ постепенно перемещается из лабораторий к тем местам, где находится анализируемый объект. Это одна из важнейших тенденций развития аналитической химии. Иллюстрацией этой тенденции могут служить создание нового журнала, освещающего проблемы внелабораторного анализа (Field Analytical Chemistry and Technology, J. Wiley and Sons) или проведение с 1980 г. международных конференций по анализу «на месте» («On-site Analysis... the Lab Comes to the Field»).

Дело в том, что существуют огромные, острые **потребности** во внелабораторном анализе. Вот неполный список областей, где такой анализ либо уже делается в широких масштабах, либо совершенно необходим и в той или иной мере начинается:

- Экспресс-контроль технологических процессов.
- Обнаружение метана в угольных шахтах.
- Обнаружение утечек природного газа из газопроводов.
- Определение монооксида углерода и углеводородов в автомобильных выхлопах.
- Экспресс-анализ в поле для геологов-поисковиков.
- Быстрый анализ почв (pH, азот, фосфор, калий).
- Контроль пищевых продуктов на рынках.
- Обнаружение алкоголя в выдыхаемом воздухе водителей.
- Домашнее определение сахара в крови и моче диабетиков и другие быстрые анализы клинического назначения.
- Оперативный анализ воды, в том числе питьевой, непосредственно потребителем.
- Анализ воздуха в рабочей зоне и на улицах.
- Контроль содержания озона в стратосфере.
- Космические исследования (Луна, планеты).
- Обнаружение наркотиков в аэропортах, при обысках.
- Обнаружение боевых отравляющих веществ.
- Обнаружение жидких ракетных топлив в почве в местах падения первых ступеней ракет и местах аварий.
- Обнаружение взрывчатых веществ.

Анализ «на месте» имеет много достоинств. Экономится время и средства на доставку проб в лабораторию и на сам лабораторный анализ (конечно, более дорогой). При анализе на месте обычно снижаются требования к квалификации исполнителя, поскольку используются более простые средства анализа. Но главное заключается в том, что часто анализ в стационарной лаборатории вообще невыполним или не имеет никакого смысла, поскольку, например, изменяются формы существования компонентов. Это было видно уже из ряда приведенных примеров. Анализ «на месте» осуществляется почти или точно в режиме реального времени; это позволяет без промедления начать действия по устранению источников и/или последствий происшествий, не дожидаясь проведения анализа в лаборатории и соответствующих лабораторных данных.

Очевидно, что роль стационарной лаборатории должна уменьшаться, а значение анализа «на месте» — возрастать. «Полевые» аналитические

методы становятся жизненно важными, например, для американского Агентства по охране окружающей среды; имеются документы этого агентства, описывающие подобные методы — EPA-542-R-97-011 и многие другие. Ежеквартально выпускаются сборники методик «полевой» аналитической химии [1]. Получил распространение слоган: Перенос информации вместо переноса проб (From Sample Transfer to Information Transfer).

Существенно, что успехи аналитической химии, аналитического приборостроения и смежных отраслей обеспечивают возможности такого анализа, а в ряде случаев делают его весьма эффективным. Для анализа «на месте» можно использовать средства нескольких групп, между которыми нет жесткой границы.

Среди этих средств — передвижные лаборатории на автомобилях, катерах, самолетах и т. д. В этом случае используют обычные лабораторные методы и более или менее обычные лабораторные приборы. В ряде случаев приборы делают более устойчивыми к вибрации, пыли, переводят питание с сетевого на аккумуляторное или батарейное, но в целом это те же лабораторные средства. Подобные лаборатории на автомобилях выпускают несколько фирм. В Санкт-Петербурге создана лаборатория на катере, в Москве на автомобиле, а также спроектирован самолетный вариант для анализа аэрозолей. В США мобильные лаборатории сдает в аренду фирма "On-site Instruments, Inc.".

Более массовым средством являются портативные переносные аналитические приборы на батареях, чаще всего, но не всегда, монофункциональные, т. е. предназначенные для определения одного вещества (анализаторы, мониторы, сигнализаторы). В этих приборах обычно методика «зашита» в конструкции и не меняется, иногда не требуется отбор пробы. В последнее время создаются и переносные многофункциональные приборы, например хроматографы, но в этом случае устройства пока не получаются портативными, а главное — требуют квалифицированного обслуживания.

Таких приборов сейчас разработано и выпускается много, они весьма разнообразны и широко применяются. Например, при широком обследовании реки в западной части Коннектикута растворенный кислород определяли с использованием портативного прибора DO-meter New Rapid Pulse™ фирмы YST, Yellow Springs, Ohio [2].

Относительно недавно появилось перспективное направление — создание многофункциональных приборов на микроэлектронном чипе (микроприборы). Описаны такие приборы для капиллярного электрофореза и проточно-инжекционного анализа. Если это направление получит развитие, это обещает революционным образом изменить все аналитическое приборостроение. Резко уменьшается требуемая площадь, расходы материалов, реактивов и электроэнергии, количества анализируемого вещества.

В будущем возможно использование систем химических сенсоров. Под химическим сенсором обычно понимают небольшого размера, иногда просто миниатюрный датчик, помещенный в анализируемую среду, который непрерывно и обратимо регистрирует содержание какого-либо одного компонента этой среды — подобно тому как гигрометр непрерывно регистрирует влажность, а настенный термометр — температуру. Принцип, методика анализа заложены в техническом решении сенсора. Химические сенсоры перспективны как чувствительные элементы систем внелабораторной диагностики, контроля и регулирования, скажем, химических реакторов. Подобие такой системы мы имеем в космических кораблях. Однако пока системы химических сенсоров не получили широкого распространения для анализа «на месте».

Наконец, массовыми и дешевыми средствами для анализа на месте являются, несомненно, тест-системы. Практически все задачи внелабораторного анализа, о которых говорилось выше, могут быть решены или уже решаются с помощью тест-систем.

Эти системы включают, как было сказано, методику и соответствующее простое устройство (средство) — бумажные полоски, порошки, трубки, таблетки, ампулы, капельницы и т. п. В ряде случаев тест-система включает и простой в использовании портативный (обычно карманного типа) прибор.

Тест-методы позволяют проводить широкий скрининг проб, например, объектов окружающей среды. Пробы, давшие положительный результат, отделяются от тех, что показали отсутствие компонента. В случае образцов, для которых результат был положительным, предполагается в случае необходимости и более глубокое изучение, в том числе в лаборатории с использованием дорогостоящих приборов. Другая область использования — контроль технологических процессов; иногда достаточно оценить близость контролируемой концентрации к предельной, причем это надо делать быстро и непосредственно у технологического агрегата. Лабильные, меняющие свои свойства пробы часто вообще бессмысленно доставлять в лабораторию, их надо быстро оценивать на месте. Тест-средства важны для клинических испытаний, например определение глюкозы в крови во внелабораторных условиях оказывает огромную услугу диабетикам.

Тест-системы давно зарекомендовали себя в анализе воздуха, особенно индикаторные трубки в контроле воздуха рабочей зоны. Их применяют при обнаружении отравляющих веществ и наркотиков.

1.2. История

К тест-методам можно было отнести большое число химических методов качественного обнаружения веществ. Некоторые такие методы известны с незапамятных времен.

Плиний Старший (23–79 гг. до н. э.) писал, что для обнаружения железа в уксусе римляне применяли экстракт дубильных орешков, которым пропитывали папирус. Этот же экстракт позволял отличать сульфат железа от сульфата меди; появление черной окраски говорило о присутствии железа, зеленой — о наличии меди. Обнаружение железа с помощью экстракта дубильных орешков использовали очень длительное время.

В 17 веке Роберт Бойль, помимо экстракта дубильных орешков, применял также экстракт фиалки для идентификации кислот и щелочей: он зеленеет в щелочах. Этот ученый использовал также экстракты васильков и кошенили. Использовали и лакмус. Бойль заметил, что интенсивность черной окраски экстракта дубильных орешков при взаимодействии с железом зависит от содержания железа; это был прямой путь к колориметрическому анализу.

Одним из самых старых и широко распространенных является способ определения содержания золота в сплавах и изделиях с помощью пробирного камня. Метод в его исходной (физической) форме описан еще Теофрастом (372–287 гг. до н. э.) в его сочинении «О камнях». В средние века метод был значительно усовершенствован; в начале 16 в. для калибровки было введено использование 23 игл с различным содержанием золота. Существо этого теста в его более или менее современном виде описано на стр. 316. Гален (ок. 200–130 гг. до н. э.) использовал куриные яйца для грубого определения содержания солей, растворенных в воде, или, иначе, для определения плотности соленой воды.

В 1767 г. Льюис получил лакмусовую бумагу и использовал ее для обнаружения кислот и щелочей. Лакмусовая бумага для оценки щелочности мочи была описана в 1817 г. Праутом.

Ф. Рунге (1745–1807), изучавший красители, разработал серию капельных реакций на бумаге и кусках тканей, а также на фарфоровых пластинках. Иногда полоски бумаги или тканей Рунге опускал в анализируемый раствор и проводил нужную оценку по скорости поднятия жидкости. Эти эксперименты Рунге описал в «Химии красителей» (1805 г.) и других своих трудах. Он опубликовал альбом натуральных пятен, образуемых на фильтровальной бумаге различными красителями с разными компонентами. Рунге создал почти современный тест на свободный хлор. Он импрегнировал бумагу крахмалом и иодидом калия; при взаимодействии такой бумаги с испытуемым раствором выделялся свободный йод, который давал с крахмалом синее окрашивание (иод-крахмальная реакция была известна ранее).

В 1859 г. Шифф предложил тест на мочевую кислоту в моче с использованием бумаги, пропитанной карбонатом серебра. Тест-бумага для определения глюкозы в моче была описана в 1883 г. (G. Oliver).

В книгах по истории химии можно найти множество примеров испытания веществ, которые проводились в сущности тест-методами.

Ф. Гёппельсрёдер (1862–1910) приблизился к созданию метода, который мы сейчас называем бумажной хроматографией, но он практически не занимался проявлением пятен, ограничиваясь обнаружением естественно образующихся окрашенных зон. Этот метод Гёппельсрёдер назвал методом капиллярного анализа.

В 1909 г. К. В. Харичков предложил простой капельный способ определения пероксида водорода. Фильтровальная бумага пропитывалась раствором нафтената кобальта в бензине и приобретала розовый цвет. При взаимодействии с водным раствором пероксида водорода бумага изменяла окраску в темно-оливковую за счет окисления кобальта (II) до кобальта (III). Можно было определять до 0,03 % пероксида [3].

Простые химические методы под общим названием «капельный анализ» (spot tests) разрабатывали Ф. Файгль в Австрии и Н. А. Тананаев в России. Файгль собрал и систематизировал (да и создал сам) множество тестов на неорганические и органические вещества; они освещены в его книгах [4, 5]. В более современном виде такой анализ описан Э. Юнграйсом в двух изданиях его монографии [6, 7]. Во втором издании этой прекрасной книги освещено много самых разнообразных тест-методов. К числу относительно новых приемов тестирования относится метод кольцевой печи, разработанный Г. Вайцем [8–10].

Однако многие старые или относительно старые тест-методы, к сожалению, требовали для своего осуществления лабораторных условий. Среди них преобладали методы качественного анализа, количественные определения отличались довольно низкой чувствительностью.

Работы более позднего времени, наряду с указанными книгами Юнграйса, освещались в ряде обзоров [11–15], в книге Г. Шведта [16], каталогах фирмы «Мерк» (например [17]). Тест-методы, основанные в основном на использовании индикаторных бумаг, рассмотрены в недавнем обзоре Амелина [18].

1.3. Классификация

Как всегда, классификаций тест-систем для химического анализа может быть несколько в зависимости от выбранного классификационного признака.

Рубрикация по природе процессов, используемых для получения аналитического сигнала: тест-методы могут быть разделены на физические, химические, биохимические и биологические.

Физических методов немного, и они не играют большой роли в практике химического анализа.

Биохимические обычно основаны на использовании ферментов и иммуносистем. Выделенные природные ферменты, особенно иммобилизованные, в известной мере приобретают свойства химических реагентов, поэтому, несмотря на специфику ферментов как химических соединений (особенности происхождения, условия хранения, время сохранения активности) ферментные методы можно отнести к химическим. Иммунометоды больше тяготеют, по нашему мнению, к биологическим методам. В этой книге ферментативные методы рассматриваются наряду с химическими. В отношении иммунометодов проявлена некоторая непоследовательность: они, хотя и без деталей, рассматриваются в прикладной части книги (поскольку играют большую роль в практике анализа), в общей же части монографии описаны лишь весьма поверхностно.

Биологические методы, базирующиеся на использовании микроорганизмов, органов, тканей и даже высокоорганизованных организмов и целых популяций, упомянуты только в разделе, посвященном определению суммарных показателей (биотесты).

Как следует из названия книги, она посвящена главным образом химическим методам.

Другая классификация может быть основана на представлении о том, в какой форме используется тест-реагент. Это прежде всего готовые растворы и «сухие реагенты», т. е. нанесенные на твердый носитель или просто порошки или таблетки самих реагентов. Операции с растворами можно осуществлять по-разному: прибавлять из капельницы, использовать самонаполняющиеся ампулы, приготовленные в вакууме и т. д. Еще большее разнообразие предоставляют тесты на твердой матрице; самые известные примеры — индикаторные бумаги, содержащие молекулы-реагенты или активные атомные группировки, и индикаторные трубки для анализа газов, в которых носитель содержит хромогенный реагент, изменяющий окраску при пропускании нужного газа.

Реагенты на носителях (матрицах) различаются природой носителя (целлюлоза, синтетические полимеры, силикагель и др.) и способом закрепления на носителях (адсорбционные, ковалентные).

Все рассматриваемые классификации так или иначе отражены в «Оглавлении» этой книги.

1.4. Общие требования и метрология

Приведенные выше характеристики тест-систем можно рассматривать и как совокупность требований к тест-методам и тест-средствам. Сделаем только некоторые дополнения.

1. Поскольку тесты часто используют для предварительной оценки, для скрининга проб, при оценке наличия нужного компонента предпочтительнее ошибочное «да», чем ошибочное «нет».
2. Поскольку одним из достоинств тест-методов является их экспрессность, используемые химические реакции должны протекать относительно быстро.

3. Поскольку тест-системы часто рассчитаны на широкое использование необученным персоналом, а то и просто обывателями, число операций, осуществляемых при тестировании, должно быть минимальным.
4. При визуальной оценке границы раздела по-разному окрашенных зон должны быть четкими, изменения окраски достаточно контрастными и т. д., т. е. следует сводить к минимуму возможность неоднозначного толкования результата.

Более обстоятельно нужно рассмотреть метрологические требования при количественном анализе.

Метрологический аспект, конечно, очень существенен для разработки, приготовления и использования тест-систем; результаты тестов должны быть достаточно надежными даже в тех случаях, когда определяют малые количества веществ.

Правильность тест-методов обычно проверяют сравнением их результатов с результатами, полученными «инструментальными» методами. Это, конечно, делается при разработке тест-методов, но такую проверку может делать иногда и потребитель, чтобы быть уверенным в своих результатах. Многие тест-системы не являются универсальными и предназначены для определения компонентов только в определенных объектах.

Воспроизводимость визуальных изменений в случае цветных реакций приблизительно характеризуется погрешностью в 10–50 %. Поэтому в ряде случаев такие методы следует рассматривать как полуколичественные. Однако иногда воспроизводимость намного лучше.

Амелин [19] обобщил данные о воспроизводимости результатов при использовании индикаторных бумаг. Воспроизводимость он оценивал относительным стандартным отклонением (s_r). Были использованы различные способы определения концентрации. В области нижних границ определяемых содержаний наименьшее значение s_r получено для тест-титрования и при использовании тест-трубок ($\leqslant 0{,}1$). При определении концентрации по длине или площади окрашенной или обесцвеченной зон бумажных тест-полос получены значения $s_r \leqslant 0{,}3$, а при визуальной оценке интенсивности окраски жидкости $s_r \leqslant 0{,}4$. Наименее точно определяется концентрация по интенсивности окраски реактивных бумаг ($s_r \leqslant 0{,}5$). Приведенные значения s_r получены на реальных объектах при минимально определяемых концентрациях данным способом при надежности 0,95. При больших значениях определяемых концентраций величина s_r имеет, как правило, меньшее значение. Применение портативных приборов для измерения коэффициентов диффузного отражения тест-форм позволяет значительно улучшить воспроизводимость определений ($s_r \leqslant 0{,}08$). Здесь используется зависимость функции Гуревича—Кубелки—Мунка $F = (1 - R)^2/2R$, где R — коэффициент диффузного отражения образца при данной длине волны, от концентрации.

Что касается предела обнаружения тест-методов, то при общем стремлении к созданию чувствительных методов всегда нужно ориентироваться на реальную потребность. Например, в анализе объектов окружающей среды прежде всего нужны средства, позволяющие определять нормируемый компонент на уровне несколько более низком, чем предельно допустимая концентрация этого компонента в данном объекте, например в природной воде.

Чувствительность, конечно, зависит от типа тест-средств, выбранных реагентов, способов осуществления определения. Есть примеры очень чувствительных тестов; индикаторными бумагами определяют до 0,005 мг/л меди [20]. При пропускании 20 мл анализируемой жидкости через реактивную матрицу (бумага с реагентами) в простейшем концентрирующем устройстве можно достичь предела обнаружения 0,001 мг/л. С точки зрения снижения предела обнаружения интерес представляют кинетические, в частности ферментативные методы; при определении ртути по ее ингибирующему действию на пероксидазу хрена достигнута рекордная нижняя граница определяемых содержаний $1 \cdot 10^{-5}$ мг/л. Харьковская группа исследователей разработала способ расчета пределов обнаружения при использовании тест-методов, основанный на принципе, который в свое время предложил в своем учебнике Н. П. Комарь [24].

1.5. Ограничения тест-систем

Мартина Унгер—Хойманн [25, 26] полагает, что большинство тест-систем, основанных на химических и физико-химических методах, не годится для определения следовых или тем более ультраследовых количеств веществ. Она отмечала, что даже чувствительные фотометрические системы достигают их предела на уровне мг/л. В принципе, это, может быть, и так, однако нередко достигаемые в тест-методах пределы обнаружения существенно ниже, особенно если используются иммунометоды.

В большинстве случаев тест-методы позволяют определять один компонент или единичный параметр. Имеются тест-средства, дающие возможность определять два или большее число компонентов, но число таких тестов довольно невелико. Использование же нескольких или тем более многих тест-средств одновременно для определения ряда компонентов не очень удобно.

Литература к главе 1

1. Current Protocols in Field Analytical Chemistry / Ed. D. Barcelo, W. Beckert et al. New York: John Wiley and Sons, Inc.
2. Amer. Env. Lab., 1999, № 2, 17.
3. *Харичков К. Б.* // Журн. русс. физ.-хим. об-ва, 1909, **41**, 1821.

4. *Файгль Ф.* Капельный анализ органических веществ. М.: Госхимиздат, 1962. 836 с.
5. *Файгль Ф., Ангер В.* Капельный анализ неорганических веществ. М.: Мир, 1976. Т. 1, 2.
6. *Jungreis E.* Spot Test Analysis. Clinical, Environmental, Forensic, and Geochemical Applications. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985.
7. *Jungreis E.* Spot Test Analysis. Clinical, Environmental, Forensic, and Geochemical Applications. Second Edition. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1997. 377 pp.
8. *Weisz H.* // Microchim. Acta, 1954, 140.
9. *Weisz H., Pantel S., Giesia R.* // Anal. Chim. Acta, 1978, **101**, № 1, 187.
10. *Weisz H.* Microanalysis by Ring-Oven Technique. Oxford: Pergamon Press, 1970. 167 pp.
11. *Островская В. М.* // Журн. аналит. химии, 1977, **32**, № 9, 1820.
12. *Holcombe L. J.* // Env. Testing and Analysis, 1994, Jan.–Feb., 30.
13. *Zolotov Yu. A.* // Ann. Chim. (Roma), 1997, **87**, № 1–4, 285.
14. *Золотов Ю. А.* // Вестн. РАН, 1997, **67**, № 6, 508.
15. *Золотов Ю. А.* // Химич. промышл., 1997, № 6, 48.
16. *Schwedt G.* // Mobile Umweltanalytik. Würzburg: Vogel, 1995.
17. Schnelltest Handbuch. Darmstadt: Merck, 1986. 288 pp.
18. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, № 9, 902.
19. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, № 5, 359.
20. *Островская В. М.* // Журн. аналит. химии, 1999, **54**, 1126.
21. *Kravchenko M. S., Fumarova M. S., Bugaevski A. A.* // Int. J. Env. Anal. Chem., 1988, **33**, 257.
22. *Панталер Р. П., Лебедь Н. Б., Авраменко Л. И., Бланк А. Б.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, № 6, 643.
23. *Панталер Р. П., Егорова Л. А., Авраменко Л. И., Бланк А. Б.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 9, 997.
24. *Комарь Н. П.* // Основы качественного химического анализа. Т. 1. Харьков: Изд-во Харьковск. ун-та, 1955. 336 с.
25. *Unger-Heumann M.* // Fresenius J. Anal. Chem., 1996, **354**, 803.
26. *Unger-Heumann M., Kuss H.-M., Telgheder V., Eds.* Modern Methods of Analytical Chemistry. Proceedings of 5-th ARGUS 1997. Duisburg: G. Merkator Univ. Germany, 1997, 444 pp.

Глава 2

Химические основы тестов: реакции и реагенты

Рассматриваемые в этой книге тесты основаны главным образом на использовании химических аналитических реакций. Несмотря на естественное стремление найти для тест-методов особо чувствительные и селективные реакции, обычный путь все-таки состоит в использовании более или менее известных реакций и реагентов. Задача, и нелегкая, во многих случаях состоит в отборе таких реакций и реагентов с учетом специфических требований тест-методов и в приспособлении реакций к условиям осуществления в тест-варианте.

Если, например, обычный лабораторный вариант осуществления аналитической реакции предусматривает ряд процедур (разделение, концентрирование, маскирование, окислительно-восстановительные взаимодействия и т. д.), проводимых часто последовательно, то в случае тест-методов все или многие необходимые операции нужно осуществлять практически одновременно, а все или почти все необходимые реагенты должны быть введены в тест-средство, обычно при его изготовлении. Есть, однако, примеры создания реагентов специально для тест-методов.

2.1. Выбор химических реакций и реагентов

2.1.1. Общие сведения

Химия тест-методов основана главным образом на цветных реакциях, например реакциях комплексообразования или окисления-восстановления. «Ноу хау» разработчиков и производителей тест-систем сосредоточивается на подборе рациональной комбинации реагентов, стабилизации смесей реагентов и растворов, на уменьшении мешающих влияний путем добавления маскирующих агентов. Главная цель — разработать тест, который был бы экспрессным и легким в осуществлении.

Помимо реакций, приводящих к появлению окраски, используют также химические взаимодействия, результатом которых является появление люминесценции.

Эффект измеряют не только визуально, но и с помощью простых в использовании портативных (обычно карманного типа) приборов. Особенно часто измеряют пропускание света, диффузное отражение или, как уже сказано, люминесценцию.

Основные требования, предъявляемые к реакциям, которые используют в тест-методах, можно сформулировать так:

1. Селективность по отношению к обнаруживаемым (определяемым) компонентам или их сумме — в зависимости от поставленной задачи.
2. Достаточно высокая чувствительность — снова в зависимости от задачи. Например, при анализе объектов окружающей среды предел обнаружения обычно должен быть ниже предельно допустимой концентрации нужного компонента или близок к ней.
3. При использовании цветных реакций — высокая контрастность и высокая скорость цветового перехода в присутствии обнаруживаемого или определяемого вещества.
4. Возможность ввести реагенты в формы, пригодные для использования в тест-методах, например привить, с образованием ковалентных связей, на поверхность силикагеля или целлюлозы.
5. Устойчивость реагентов при хранении в той именно форме, в какой они используются в тест-методах.
6. Достаточная устойчивость аналитического эффекта (окраски, люминесценции и т. д.) во времени.

Для создания тест-методов и тест-средств используют химические реакции почти всех основных типов: 1) кислотно-основные, 2) окислительно-восстановительные, 3) комплексообразования, 4) разные реакции органического синтеза. Значительную роль в тест-методах играют занимающие несколько особое положение каталитические реакции, преимущественно с использованием ферментов. Соответственно, используются реагенты различного механизма действия и различной природы.

2.1.2. Кислотно-основные реакции

Кислотно-основные реакции имеют большое значение при определении величины pH. Определение концентрации водородных ионов при анализе природных и сточных вод, технологических растворов, биологических жидкостей — одна из самых массовых аналитических операций. Несмотря на развитие потенциометрических методов определения pH, определение кислотности с помощью кислотно-основных индикаторных бумаг остается весьма распространенной процедурой. Этот способ имеет ряд достоинств: простота анализа, экспрессность, отсутствие необходимости использовать аппаратуру и связанная с этим дешевизна определений, возможность проводить анализ практически в любом месте.

Химия кислотно-основных индикаторов — обширная, хорошо изученная область [1]. Однако использование таких индикаторов в тест-методах выдвигает свои требования и критерии. Если индикатор закрепляют на бумаге, существенное значение имеет способ закрепления [2]. Широко распространенное простое адсорбционное закрепление не всегда обеспечивает несмываемость индикатора, поэтому контакт бумаги с анализируемым раствором должен быть очень коротким. Прямые (субстантивные) красители-индикаторы — конго красный или бриллиантовый желтый — закрепляются путем адсорбции лучше, поскольку линейные и некопланарные молекулы красителей крепче связываются с линейными же макромолекулами целлюлозы. Наиболее прочно индикаторы связываются с целлюлозой за счет ковалентного взаимодействия [2].

2.1.3. Реакции окисления-восстановления

Весьма распространены также окислительно-восстановительные реакции. При использовании твердых реагентов существенно знать, изменится ли окислительно-восстановительный потенциал при иммобилизации реагентов на твердой матрице. Здесь нет общего решения, многое зависит от способа иммобилизации, природы матрицы и т. д. В одной из работ нашей лаборатории показано, что окислительно-восстановительный потенциал молибдофосфорной кислоты несколько изменяется при иммобилизации этой кислоты в ксерогеле на основе кремниевой кислоты.

Очень селективна тест-реакция на кобальт с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) [3]. Она протекает в кислой среде (pH 2–3) в присутствии KIO_4, окисляющего кобальт (II) до кобальта (III) в комплексе с ПАН, комплекс аномально окрашен — в зеленый цвет. Эта реакция и очень чувствительна: $c_{мин}$ = 0,004 мг/л кобальта, поскольку одновременно происходит и концентрирование кобальта на силикагеле С-120. Тест-вариант предусматривает использование таблетки из силикагеля, содержащей все необходимые компоненты для тестирования. За время разрушения таблетки при контакте с исследуемой водной средой заканчиваются реакции комплексообразования кобальта (II) с ПАН, окисление кобальта в комплексе и сорбция его матрицей.

Примером окислительно-восстановительных реакций могут быть также реакции восстановления золота и серебра солью Мора в присутствии комплексообразующих веществ (для понижения потенциала пары железо (III) / железо (II)) до элементного состояния с образованием окрашенных пятен на бумаге — синего цвета в присутствии золота, коричневого цвета — в присутствии серебра. Содержание элементов определяют по диаметру пятна, пропорциональному содержанию золота (4–24 мкг) или серебра (2–12 мкг) [4, 5].

2.1.4. Реакции комплексообразования

Реакции комплексообразования широко используют в многочисленных тест-методах на ионы металлов, реже — в методах определения органических веществ. Специфических реакций образования комплексных

соединений почти нет, поэтому во многих тест-средствах предусматривается регулирование pH, использование маскирующих веществ и другие способы повышения селективности.

Одним из широко используемых реагентов является дитизон [6]. Он образует окрашенные комплексы со многими ионами металлов; по устойчивости их можно расположить в ряд: Ag > Hg > Pd > Pt > Au > Cu > Bi > In > Sn > Zn > Cd > Co > Pb > Ni > Fe(II) > Mg > Tl(I). Хотя дитизон является групповым реагентом примерно на 30 катионов, можно, используя зависимость реакции от pH раствора, маскирующие реагенты и реакции вытеснения, проводить довольно селективное определение. Например, в сочетании с тиомочевиной и ацетатом натрия дитизон использован при получении индикаторных бумаг для определения суммы тяжелых металлов, предел обнаружения 0,5 мг/л катиона. Для определения цинка предложена бумага, пропитанная раствором из 50 мг дитизона, 1 г тиомочевины, 8 г карбоната натрия, 2 г желатина, 50 мл этанола и 50 мл воды; предел обнаружения цинка 0,5 мг/л. Для определения ртути и кадмия были использованы пенополиуретановые кубики, пропитанные дитизоном и дитизонатом свинца. Определение проводили по интенсивности окраски кубиков после контакта их с исследуемой жидкостью в диапазоне концентраций ртути 0,2–10 мг/л и кадмия 0,1–10 мг/л.

Потенциальными реагентами в тест-методах могут быть триоксифлуороны [7], оксимы [8], дитиокарбаминаты [9]. Эти реагенты широко используют в фотометрии, они довольно чувствительны, а в определенных условиях и селективны. Достаточно назвать в качестве примеров реакции триоксифлуоронов с германием, диметилглиоксима с никелем, дитиокарбаминатов с медью.

Из многочисленных реагентов, успешно используемых в тест-методах для определения многих ионов металлов, можно в качестве примера назвать реагенты двух классов органических соединений — новые формазаны и гетероциклические азосоединения [10].

Формазаны жесткой структуры обеспечивают весьма избирательное взаимодействие с рядом ионов металлов, к тому же оптические свойства их комплексов позволяют достичь низких пределов обнаружения, что показано в работах В. М. Островской. Примером могут служить соединения I–IV. В указанных формулах P — это целлюлоза, P_1 — целлюлоза + $>C{=}O$ (альдегидцеллюлоза).

Реагент I использован для определения железа (II) и железа (III) при pH 2–3. Созданные бумажные полоски (strips) позволяют определить железо в трех диапазонах концентраций (разная методика выполнения), минимально определяемая концентрация железа 0,01 мг/л. Реагент II позволяет определять цинк при pH 8, минимально определяемая концен-

трация 0,001 мг/л. Очень селективный метод определения ртути основан на использовании макроциклического формазана III. При pH 2 на определение ртути не влияют другие ионы металлов. Медь можно определять (до 0,001 мг/л) с помощью реагента IV, привитого, как и другие реагенты этой группы, на целлюлозу. Определению меди не мешают Cd, Co, Fe, Pb и Ni при pH 1–5.

Гетероциклические азосоединения обеспечивают высокую чувствительность при определении ионов металлов (молярные коэффициенты поглощения достигают $3 \cdot 10^5$), их реакции комплексообразования контрастны ($\Delta\lambda \leqslant 150$ нм), образующиеся комплексы устойчивы, реагенты легко иммобилизуются на органических и неорганических носителях [10]. Разработаны тест-методы определения ионов металлов с использованием таблеток из силикагеля (например, силохрома С-120), на которые нанесены гетероциклические азосоединения (силикагель проявляет себя как средство для концентрирования ионов в виде комплексов с азосоединениями). В ряде случаев удалось достичь нижних границ определяемых содержаний на 2–3 порядка ниже предельно допустимых концентраций ионов в объектах окружающей среды. Примером может служить тест на кобальт с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом с нижней границей определяемых содержаний 0,01 мг/л. В качестве тест-реагентов использо-

ваны ПАН, 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР), 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол (5-Br-ПААФ), иммобилизованные на различных носителях:

ПАН ПАР

5-Br-ПААФ

ПАН иммобилизован на силикагеле силохром С-120 [3, 11–15], катионообменнике КУ-2 [12], пенополиуретанах [12], полиакрилнитрильных волокнах [16], органополимерных ионообменниках [17, 18], нафталине [19], целлюлозах — микрокристаллической, карбоксиметилцеллюлозе, эпихлоргидринтриэтаноламинцеллюлозе (целлюлоза ЭХТЕОЛА) [13]. Отмечено [13], что лучшими носителями являются кремнеземы, у которых адсорбционные взаимодействия на поверхности обусловлены в основном наличием силанольной группировки, наиболее реакционноспособной. Так, в предельно гидроксилированном кремнеземе содержится около 8 мкМ/м^2 ОН-групп. ПАР иммобилизован на силохроме С-120 [13, 15, 20, 21], пенополиуретане [20], различных целлюлозах [13]. Сорбция реагента завершается за 30–60 мин времени контакта фаз, максимальна на целлюлозах при pH ~5, а на силикагеле — при pH 1–2 [13]. 5-Br-ПААФ иммобилизован на силикагеле С-120 [15, 22–24]. Тиазольный аналог ПАР—ТАР [4-(2-тиазолилазо)резорцин] иммобилизован на силикагеле С-120 [25].

Многие реакции гетероциклических азосоединений селективны. В присутствии тиосульфата и фторида натрия при pH 6 и 60° С образуется комплекс никеля с ПАН, в то время как при комнатной температуре он не образуется. Наоборот, комплексы цинка и кадмия образуются в этих же условиях, но при комнатной температуре; обнаружению не мешает железо (III). Красный цвет сорбата комплекса ртути (II) с ПАН на силикагеле в присутствии бромид-ионов изменяется на желтый. Предложены тест-реакции на медь, уран, ртуть, палладий с пределами обнаружения в 2–250 раз ниже ПДК (табл. 2.1).

Органические реагенты, иммобилизованные на носителях различной природы, условно можно представить указанными ниже классами [26, 27]

Таблица 2.1

Тест-методы определения ионов металлов с использованием таблеток из силикагеля (силохром С-120), импрегнированных реагентами

Определяемый ион	Реагент	pH определения	Нижняя граница определяемых содержаний, мкг/мл
Co(II)	ПАН	3,0–5,0	0,004
	ТАР	4,5–8,0	0,005
Pd(II)	ПАН	3,0–4,0	0,1
	ТАР	0,5–1,0	0,03
Hg(II)	ПАН	3,0–5,0	0,003
U(VI)	ПАН	6,9–8,2	0,1
	ПАР	5,8–8,2	0,1
	5-Br-ПААФ	4,5–5,5	0,1

(в скобках после реагента приведены матрицы и далее — определяемые элементы).

Азотсодержащие реагенты — 2,2′-дипиридил, 1,10-фенантролин, батофенантролин, батокупроин (кремнеземы, катиониты Dowex 50Wx2 и КУ-23, пенополиуретаны — ППУ, поливинилхлорид) — Fe(II), Cu(I).

Азоткислородсодержащие реагенты — азотсодержащие гетероциклические азосоединения (ПАН, ПАР и др.), основной синий К (КУ-2) — Ni(II); антразохром (АВ-17) — Al(III); эриохромовый черный Т (АВ-17) — Zr(IV); цинкон (Dowex 1x2) — Cu(II); нитроксоаминазо (АВ-17) — Pd(II); сульфонитрофенол (капроновая мембрана) — Pd(II); сульфохлорфенол С (АВ-17) — V(V), Mo(VI); родазол Х (капроновая мембрана) — Cu(II), Ag(I), Au(III), Pb(II), Pd(II); дифенилкарбазид (Dowex 50Wx2), волокнистый материал, наполненный АВ-17 — Cr(VI); 2,2′-дихинолил-4,4′-дикарбоновая (бицинхониновая) кислота (сефадекс QAEA-25) — Cu(I); *п*-нитрозодиэтиланилин (КУ-2) — Pd(II); нитрозо-Р-соль (сефадекс QAEA-25) — Co(II); бромсалицилгидроксамовая кислота (сефадекс QAEA-25) — V(V).

Азоткислородсеросодержащие реагенты — тиазольные азосоединения (ТАН, Br-ТАН, ТАН-3,6-S, ТААФ — аналоги пиридиновых азосоединений) (КУ-2, АВ-17) — Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pd(II), U(VI); 4-фенолазо-3-аминороданин (полиакрилнитрильное волокно, наполненное КУ-2) — Hg(II).

Азотсеросодержащие реагенты — дитизон (ткань с винилпиридиновыми группами) — Zn(II); диэтилдитиокарбаминат (полиакрильное волокно, наполненное АВ-17 — Cu(II); пиразолиндитиокарбаминат — Fe(III).

Кислородсодержащие реагенты — алюминон (силасорб) — Cu(II); пирокатехиновый фиолетовый (АВ-17) — Mo(VI); эриохромцианин R (С-120, целлюлоза) — Al(III); хромотроповая кислота (Dowex 1x8) — Ti(IV); фенилфлуорон (волокнистый материал, наполненный АВ-17) — Mo(VI); тайрон (ЛИК-21) — Fe(II, III); сульфосалициловая кислота (ЛИК-21, АВ-17) — Fe(III).

Деление реагентов на классы по донорным атомам условно, поскольку от природы сорбируемого иона зависит pH сорбции, что влияет на состояние реагента и схему комплексообразования. Не все приведенные выше комбинации носитель-реагент использованы как тест-средства, но найденные оптимальные условия сорбции ионов металлов позволяют перевести реакции в тест-вариант. Некоторые примеры рассмотрены ниже.

Селективность тест-форм повышали введением маскирующих веществ, как и при фотометрическом определении этих ионов в растворах, либо использованием довольно селективных реагентов — диметил- или бензилдиоксимов (определение никеля [28]), тайрона (определение железа [29]), сульфосалициловой кислоты (определение железа [30]).

Особо селективны реакции, в которых в качестве тест-реагента используют комплекс реагента с каким-либо ионом, селективно замещаемым другим ионом. При этом окрашен либо первый, либо второй комплекс, что позволяет использовать в тест-методах внешний эффект — ослабление окраски. Например, в диэтилдитиокарбаминате меди, окрашенном в желто-коричневый цвет, медь селективно замещается на ртуть (II), что использовано для селективного тест-определения последней [31]. В бесцветном диэтилдитиокарбаминате свинца катион селективно замещается на медь, карбаминат которой окрашен, в отличие от комплекса свинца [32].

В ряде случаев используют модификаторы хромофорных реагентов, особенно поверхностно-активные вещества, главным образом катионные. Амелин [33] отмечал, что образующиеся при этом ионные ассоциаты обеспечивают бóльшую чувствительность и в некоторых случаях большую избирательность [34–37]. С этой точки зрения эффективно использование ассоциатов триоксифлуоронов (V) и реагентов трифенилметанового ряда (VI) с хлоридом цетилпиридиния (ЦП).

V

где R = C_6H_5, $C_6H_4NO_2$, C_6H_4COOH, $C_6H_3(SO_3H)_2$.

VI

Ассоциаты либо мало растворимы в воде и хорошо адсорбируются на твердых носителях, либо хорошо растворимы и смываются с них, и в соответствии с этим используются в различных способах определения концентрации. Реакции таких ассоциатов с ионами металлов отличаются к тому же высокой контрастностью. Использование этого приема привело к снижению нижней границы определяемых содержаний Al, Ti(IV), Ge(IV), Sb(III), Mo(VI), W(VI) и других элементов тест-методом в 50–100 раз по сравнению с немодифицированными реагентами [34–37].

2.1.5. Реакции синтеза органических соединений

Химические реакции органического синтеза используют менее широко. Однако известны примеры их применения даже в неорганическом анализе. Один пример — определение нитрит-ионов, при котором ре-

Таблица 2.2

Некоторые органические реагенты, используемые в индикаторных трубках фирмы Дрэгер

Определяемое вещество	Реагент	Продукт реакции
Ацетон	2,4-Динитрофенилгидразин	Гидразин желтого цвета
Акрилонитрил	Метиловый красный и HCl	Красный продукт
Анилин	Фурфурол	Дианилиновое производное гидроксиглутакондиальдегид
Бензол	Формальдегид и H_2SO_4	*п*-Хиноидное соединение
Дисульфид углерода	NHR_2 и медь	$Cu(SCNNH_2)_2$
Хлороформ	*о*-Толидин	Желто-оранжевое соединение
Хлор	*о*-Толидин	То же
Диоксид азота	Дифенилбензидин	Серо-синий продукт
Озон	Индиго	Изатин

ализуются реакции диазотирования и азосочетания. В. М. Иванов и соавт. [38–43] предложили нетоксичный *n*-нитроанилин в качестве диазакомпонента и резорцин или хромотроповую кислота в качестве азокомпонента. Другой пример — использование реакции гидроксамации для определения ряда органических веществ; образующаяся гидроксамовая кислота взаимодействует с железом (III), при этом возникает интенсивная окраска.

В качестве иллюстрации ниже приведены некоторые реагенты, используемые в индикаторных трубках для определения газов и паров германской фирмой Дрэгер (Dräger) (табл. 2.2) и в тестах американской фирмы НАСН (табл. 2.3).

Для определения органических соединений можно использовать разнообразные реакции синтеза. Например, в наших работах использованы реакции окислительной конденсации:

$$\text{VII} + C_6H_5OH \xrightarrow[NH_3]{K_3[Fe(CN)_6]} \text{продукт}$$

VII

или азосочетания:

$$[Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]Cl^- + C_6H_5{-}OH \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}OH + HCl$$

1-нафтол; 8-гидроксихинолин; 2-нафтол; 2,7-дигидроксинафталин

Окислительная конденсация использована также для определения фенолов и анилина; в качестве аналитического реагента использован 4-аминоантипирин (VII) в присутствии $K_3[Fe(CN)_6]$. Азосочетание после диазотирования в растворе использовано для определения анилина; реагентом в ксерогеле был 1-нафтол.

2.2. Способы использования реагентов

Есть по крайней мере три основных пути применения аналитических реагентов в тест-системах: 1) их используют в виде заранее приготовленных и фасованных растворов; 2) они иммобилизованы на твердую матрицу (носитель); 3) их используют в форме заранее взвешенных и упакованных доз в виде порошков, шариков, таблеток и т. п.

Готовые растворы. Используют обычно водные растворы; изготовители тест-средств помещают их в ампулы, капельницы, закрытые пробирки. Реагенты в таких растворах должны быть устойчивыми в течение длительного времени. Концентрация реагентов соответствует ожидаемой концентрации определяемого компонента; часто в набор входят растворы

Таблица 2.3

Некоторые органические реагенты, используемые в тестах фирмы НАСН

Определяемое вещество	Реагенты
Al	Эриохромцианин R
Cr	Дифенилкарбазид
Cu	Порфирин
	Бицинхонин
Fe	1,10-Фенантролин
Mn	ПАН
Mo	Меркаптоуксусная кислота
Ni	ПАН
Zn	Цинкон
Детергенты	Толуидиновый голубой О
Гидразин	*n*-Диметиламинобензальдегид
Фенолы	4-Аминоантипирин
Растворенный кислород	Индигокармин

нескольких концентраций. Иногда растворы содержат не только сам реагент, но также другие необходимые вещества. Примерами могут служить наборы фирм Merck или CHEMetrics.

Реагенты-добавки. Помимо собственно аналитических реагентов в тест-средства обычно вводят и другие вещества — восстановители или окислители, буферы, маскирующие агенты, смачивающие соединения, закрепители и др.

Например, один из вариантов реактивных бумаг для определения меди в воде готовят из фильтровальной бумаги, которую вначале пропитывают раствором восстановителя (гидрохлорид гидроксиламина, аскорбиновая кислота или их смесь) для восстановления меди (II) до меди (I), какую-либо слабую кислоту, затем после сушки обрабатывают органическим раствором аналитического реагента на медь (I) (купроин, неокупроин, батокупроин) вместе с эмульгатором. Можно вводить еще смеси $Na_2B_4O_7{-}H_3BO_3$ или $H_2CO_3{-}NH_3$, которые увеличивают чувствительность определения меди. Примеры введения поверхностно-активных веществ были приведены выше.

Реагенты на твердой матрице. Вероятно, несколько большее распространение имеют тест-средства, приготовленные на твердом носителе — на бумаге, ткани, на синтетических органических полимерах, силикагеле и др. Природа носителя, способ его приготовления и способ иммобилизации реагентов на нем имеют весьма существенное значение. Реагент иммобилизуют адсорбцией, испарением растворителя после импрегнирования раствором реагента в этом растворителе, другими физическими методами или химической — ковалентной — иммобилизацией. Относительно слабая фиксация «физически» закреп-

ленных реагентов на поверхности носителя и, как следствие этого, частичное смывание его при контакте с раствором являются основным недостатком таких тест-систем. Увеличения прочности связывания реагента с носителем добиваются образованием химических связей между ним (химическая иммобилизация). Однако «физическое» закрепление, как правило, намного проще, поэтому оно весьма широко распространено.

В. Г. Амелин [35] подробно рассмотрел *бумагу* в качестве матрицы. Основа бумаги — природный полимер целлюлоза, химический состав и строение макромолекул которой определяется особенностями биохимического синтеза. Полимер этот непрерывно воспроизводится в природе, и запасы его неисчерпаемы. Этот полимер состоит из повторяющихся 1,5-ангидроглюкопиразоновых звеньев, соединенных между собой 1,4-β-D-гликозидной связью

Глюкозные остатки соединены в очень длинные линейные молекулы, которые, по данным разных авторов, содержат от 100 до 20000 звеньев. Для хлопковой целлюлозы число звеньев, по данным физических измерений, составляет 2000–36000. Эти макромолекулы в кристаллических областях располагаются параллельно друг другу в виде пучков и связаны между собой главным образом водородными связями свободных гидроксильных групп. Молекулы обладают неодинаковой длиной, поэтому концы их не совпадают. В аморфных областях макромолекулы располагаются не вполне параллельно друг другу, образуя свободные промежутки. Кристаллическая часть состоит из нерезко ограниченных образований, имеющих форму решетки, с промежутками между ними. Макромолекулы и пучки их простираются из кристаллических областей в аморфные. В фильтровальной бумаге волокна, полученные из стенок растительных клеток или их обломков, сплющены; они удерживаются вместе, с одной стороны, силами трения, а с другой — водородными связями между размолотыми волокнами; водородные связи образуются при высыхании увлажненного листа. В бумаге поры проходят между волокнами и внутри них.

Для выработки хроматографической бумаги почти исключительно пользуются хлопковым пухом. Под микроскопом можно видеть, что хлопковые волокна напоминают многократно скрученные ленты, посредине которых проходит широкий канал. Диаметр волокон составляет

0,015–0,040 мм, тогда как длина их зависит от вида и степени размола сырья. Отдельные волокна могут сохраняться целиком, но ни в коем случае не должны быть раздавлены или продольно расщеплены. Поры у всех бумаг тонкие и прочные.

Вода при поглощении связывается водородными мостиками с гидроксидными группами свободной поверхности макромолекул целлюлозы.

Описаны варианты «физической» иммобилизации реагентов на бумаге [35]. Твердый носитель замачивают в растворе реагента и затем высушивают. Процесс может быть одностадийным или многостадийным, многостадийность может быть связана с необходимостью создания защитного слоя или с иммобилизацией второго реагента. В последнем случае после сушки носитель повторно замачивают, например, в растворе поливинилового спирта, желатина или других пленкообразующих веществ, высушивают и снова замачивают в растворе другого реагента. При этом на носителе реагент оказывается отделенным пленкой полимерного слоя от другого. Это позволяет разделить несколько реагентов, между которыми возможно преждевременное химическое взаимодействие, и провести реакцию с определяемым веществом в несколько стадий. При контакте такого иммобилизованного «многослойного» реагента с исследуемым раствором определяемое вещество реагирует с «внешним» реагентом, проходит через полимерный слой и реагирует с «внутренним» реагентом с образованием окрашенных продуктов реакции.

Применяется также двухстадийная последовательная пропитка растворами исходных реактивов с целью синтеза аналитического хромогенного реагента на самом носителе. В этом случае для нанесения на матрицу композиции, состоящей из реагента, закрепителя, маскирующих, буферных и смачивающих веществ, пропитку обычно сначала ведут водными растворами неорганических веществ, сушат, а затем после сушки пропитывают носитель растворами индикатора в органическом растворителе.

Для индикаторных бумаг большее значение имеет химическая иммобилизация реагентов [44–48]. Бумагу, например, пропитывали этанольными растворами метилового красного, этилового красного, бутилового красного и других реагентов, высушивали и подвергали термической обработке при 140° С в течение 0,5–1 ч. Бумагу затем пропитывали этанолом и снова сушили. При этом имели место следующие процессы:

$$\mathrm{Cel{-}Z{-}CH_2{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2}} + \mathrm{H{-}Ind} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \mathrm{Cel{-}Z{-}CH_2{-}\underset{|\atop OH}{CH}{-}CH_2{-}Ind}$$

где Z = –O– или –OCH₂–C(CH₃)₂–COO–; Cel — целлюлоза.

Эпоксидированная хроматографическая бумага [48] или бумага на основе альдегидцеллюлозы (АЦ) использованы для химической иммобилизации формазанов и гидразонов I–IV с различными группировками [49–51] (стр. 25). Полученная бумага использована для тест-определения железа, меди, ртути, цинка. Аналогично получаемые индикаторные бумаги, содержащие пиразольный цикл и формазанную группировку, эффективны для определения Bi(III), Fe(II, III), In, Cd, Co(II), Cu(II), Hg(II), Pb(II), Zn на уровне их предельно допустимых и опасных концентраций [50–54, 63–66]. Реакции отличаются контрастностью и селективностью.

Предложены способы химической иммобилизации бензидина на эпоксидированную бумагу или силикагель [55], 1-нафтиламина на диальдегидцеллюлозу [56], 8-гидроксихинолина [57], тиоамидных группировок [58]. Подробнее эти способы обсуждены в разделе 2.3.2.

Большое распространение в качестве матрицы для твердотельных тест-реагентов получили *синтетические органические полимеры.*

Основным способом нанесения реагентов на такие полимеры является физическая иммобилизация, однако известны примеры химической прививки. Так, для определения pH получали тест-системы конденсацией полиакролеина с аминосоединениями (4-аминоазобензол, 4-амино-2,3-диметилазобензол и др.) [59], поликонденсацией фенолфталеина с формальдегидом, мочевиной и фенолом [60] и полимеризацией 4-*n*-аминофенилазофенилметакрилата и 4-*n*-диметиламинофенилазометакрилата в присутствии азодиизобутиронитрила [61]. Полученные тест-формы отличаются устойчивостью в кислой и щелочной средах и обратимостью действия.

Из органических полимеров — носителей реагентов — наибольшее значение, по-видимому имеют полиуретаны и синтетические иониты — катионо- и анионообменники.

В качестве матриц-носителей для органических реагентов в тест-методах широко используют *полиуретановые пены* (ППУ). Эти полимеры могут удерживать хелатообразующие реагенты, неорганические осадители, ферменты и т. д. После сорбции окрашенных соединений или образования их прямо на поверхности пенополиуретаны приобретают окраску, характерную для определяемого соединения. Тесты с использованием ППУ выполняют в трех разных вариантах. Первый основан на образовании окрашенного соединения в анализируемом растворе и последующей сорбции немодифицированным ППУ. В случае второго варианта окрашенное соединение образуется непосредственно в фазе сорбента в результате взаимодействия между определяемым веществом и гидрофобным реагентом, иммобилизованным на ППУ. В третьем варианте собственные концевые группы молекулы ППУ используются в качестве функциональных, поскольку они могут принимать участие в реакциях комплексообразования, окисления-восстановления или органического синтеза.

Разработаны способы нанесения реагентов на ППУ. Эти способы основаны на предварительной пластификации таблеток ППУ и последующей обработке их малым объемом ацетонового раствора аналитического реагента. Этим путем обеспечивают сильное удерживание реагентов и гомогенное их распределение в таблетке. С использованием этой процедуры были разработаны тест-методы определения никеля и хрома (VI).

Предложены тесты для определения цинка, свинца, кобальта, меди, кадмия, ртути, никеля, хрома [63, 70, 71]. Реагенты закреплены на пластифицированных открытых порах полиуретановых пенопластов, представляющих собой по форме кубики с длиной ребра 4 мм. В работах [63, 65, 66, 73] предложены дифенилкарбазид, родамин 6Ж, 2,3-диаминонафталин, 8-гидроксихинолин, иммобилизованные на пенополиуретане, для определения хрома (VI), селена и иттрия, соответственно, молекулярно-сорбционно-спектроскопическим методом. Данные системы могут быть также использованы в тестовых методах.

Методики определения Co, Fe, Ti, поверхностно-активных веществ и фенолов основываются на применении первого варианта, т. е. без предварительной иммобилизации реагентов [62–69]. Таблетки из пенополиуретана также применены [72] для сорбции окрашенного соединения, образовавшегося в анализируемом растворе после добавления реагентов. Таким способом определяли кобальт, железо, титан с тиоцианатом калия, катионные ПАВ с бромтимоловым синим, фенолы с тетрабром-4-нитрофенилдиазонием.

Примеры использования твердой матрицы из *полимерных ионообменников* рассмотрены в работах [74–76] и в обзоре [77].

Разработана большая группа систем на основе *наполненных волокнистых материалов* для определения следов металлов [78–83]. Реагенты сорбционными силами закрепляются на ионообменнике. Варьируя природу ионообменника и реагента, а также условия реакции, можно отыскать наиболее избирательную систему для сорбции и определения данного катиона металла. Через полученный материал в виде тонкой пластины с иммобилизованным реактивом пропускают анализируемый раствор. Оптический сигнал измеряют методом спектроскопии диффузного отражения или визуально.

Одними из наиболее распространенных неорганических полимерных носителей реагентов являются *силикагели*. Их модифицируют различными реагентами и часто наполняют ими тест-трубки для анализа воздуха. Например, для определения метанола и этанола в воздухе, химического потребления кислорода в воде используют оксид хрома (VI) в среде серной и фосфорной кислот [84, 85]; для определения SO_2 в воздухе использован бромкрезоловый зеленый [86]; для определения хлора —

флуоресцеин и бромид калия [87]; для определения оксидов азота — иодид калия и крахмал [88]; для определения остаточного ($5 \cdot 10^{-5}$ %) хлора в воде — *о*-толидин [89]. Силикагели с нековалентно иммобилизованным ксиленоловым оранжевым или пиридилазорезорцином использованы для определения железа и меди по длине окрашенных зон при пропускании исследуемой жидкости через слой сорбента [90, 91]. Определение кобальта в воде на уровне ПДК основано на образовании окрашенного ассоциата тетрацианатного ацидокомплекса с бромидом дидециламиноэтил-β-тридециламмония, закрепленным на поверхности силикагеля [92]. Сорбент вводят в анализируемую воду, и через 30–60 мин сравнивают интенсивность окраски его со стандартной цветовой шкалой. Иммобилизованные гетероциклические азосоединения на кремнеземах использованы в качестве тест-форм для определения Co, Pd, U(VI) [25], Fe(III), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) [13]. Концентрацию определяют по цвету сорбентов после контакта их с исследуемым раствором. Силикагель (силохром С-120) в виде таблеток с иммобилизованным ПАР, ТАР или ПАН предложен для определения Co, Hg, Pd и U с нижней границей определяемых содержаний 0,003–0,1 мг/л [13, 25].

В качестве матриц иногда используют неорганические соединения, в том числе *соли* — карбонаты кальция, бария, магния, сульфат бария. Например, на соли наносили тонкий порошок фуксина или метилового фиолетового для обнаружения свободной воды в углеводородах [93]. Модифицирование неорганическими реагентами проводят преимущественно сорбцией или осаждением на сорбентах гидроксидов, оксидов или солей металлов [23].

Выбор оптимальных условий тестирования. Оптимальные условия сорбции комплексов на носителях или определяемых ионов на модифицированных органическими реагентами матрицах и их комплексообразования в растворах обычно совпадают. Поэтому часто условия комплексообразования в растворах можно переносить на вариант сорбции. В последние годы помимо спектрофотометрии все чаще применяют спектроскопию диффузного отражения, а совсем недавно стали применять цветометрию [94].

Идентификация соединений традиционными методами молекулярной спектроскопии в видимой области спектра сводится, главным образом, к измерению амплитудных характеристик (оптической плотности, интенсивности люминесценции, диффузного отражения и т. д.) и положения максимума электронно-колебательных или колебательных переходов.

Цветовые различия для этой цели практически не используют. В равноконтрастной колориметрической системе CIE (1976 г.) наиболее важными аналитическими параметрами, экспоненциально зависящими от содержания окрашенного соединения, являются величина ΔL (цветовое различие по светлоте), ΔS (цветовое различие по насыщенности) и ΔE (разноотгеночность). Параметр ΔL не селективен и фиксирует только изменение интенсивности цвета (относительно яркости отраженного или пропущенного светового потока). За изменение цвета отвечает параметр ΔS. Формулу общего цветового различия (разноотгеночности) используют для инструментальной и визуальной оценки изменения цвета при создании тест-шкал. Шкалу строят на основании зависимости общего цветового различия (или разноотгеночности ΔE) от содержания определяемого компонента. Поэтому обычно выбирают шаг в концентрации, при котором $\Delta E = 10$, то есть пользуются уравнением геометрической прогрессии. При создании тест-шкалы важно не выходить за границы степени насыщенности ΔS тест-образца (20–60 %), иначе оттенки будут плохо различаться глазом человека.

На примере комплексов индия с 5-Br-ПААФ показано, что $pH_{опт}$ зависит от выбранной функции: 4,5–4,8 при измерении функций ΔF, A и T; 3,5–5,0 — при измерении ΔL. Метод фотометрии для растворов дал $pH_{опт}$ = 3,5–7,0, что можно объяснить и стерическими факторами при переходе к твердым носителям [23]. Показано также [23], что лучше сравнивать окраску мокрых сорбатов. Например, для функции Гуревича—Кубелки—Мунка (ΔF) и светлоты (ΔL) уравнения градуировочных графиков имеют вид (c — общее содержание индия в сорбате, мкг):

влажные сорбаты	ΔF=0,89c+0,80
	ΔL=1,07c+1,89
сухие сорбаты	ΔF=0,19c+0,12
	ΔL=0,77c+0,70,

хотя при этом почти пропорционально изменяются и функции для контрольного опыта. Воспроизводимость измерения везде одинакова (s_r = 0,05–0,08).

2.3. Иммобилизация химических реагентов

Модифицированные различными реагентами тест-средства, предназначенные для аналитических целей, можно классифицировать по способу иммобилизации, по типу модификатора, по типу носителя.

Примеры модификаторов — органических и неорганических реагентов — рассмотрены выше. Из носителей чаще всего применяют, как уже говорилось выше, ионообменные смолы, целлюлозу, пенополиуретаны, поливинилхлоридные мембраны, высокодисперсные силикагели — кремнеземы и ксерогели.

Существуют практически неограниченные возможности для направленного изменения химико-аналитических свойств сорбентов посредством модифицирования их различными реагентами. Для закрепления (иммобилизации) аналитического реагента на носителе используют ряд

приемов: иммобилизация за счет физической сорбции или импрегнирования; синтетический — за счет ковалентной прививки модификатора. В частности, химически модифицированные кремнеземы (ХМК) [95–105] представляют собой обширный класс сорбентов, широко используемых в аналитической химии в гибридных и комбинированных методах. Большинство модифицированных сорбентов, полученных ковалентной прививкой, химически и механически устойчиво, на них быстро устанавливается равновесие даже при малой концентрации определяемых веществ ($\leqslant 10^{-5}$ М), не набухает в воде и в органических растворителях. Эти достоинства часто окупают недостатки, связанные со сложностями синтеза.

2.3.1. Иммобилизация за счет физической сорбции (физическая иммобилизация)

Способ физической иммобилизации чаще всего зависит от носителя, хотя химическая природа реагента-модификатора или сорбируемого вещества (комплекса) также важны. Слабая фиксация адсорбционно закрепленных водорастворимых реагентов на поверхности носителя и как следствие этого частичное смывание их при контакте с раствором являются основным недостатком такого способа иммобилизации. Малорастворимые в воде реагенты предпочтительны, так как с ними получаются более стабильные при хранении тест-формы и они слабо вымываются из тест-матрицы при контакте с исследуемой жидкостью. При иммобилизации малорастворимых в воде реагентов на носителях используют их растворы в органических растворителях или наносят реагенты в виде тонкодисперсного порошка.

Применяют также многостадийную последовательную пропитку бумаги-носителя растворами исходных реагентов с целью синтеза на нем аналитического хромогенного реагента [35, 106–109]. Например, определение хлоридов тест-методом основано на обесцвечивании носителя, который содержит красно-коричневый Ag_2CrO_4 и получен пропиткой носителя вначале солью серебра, затем после высушивания — хроматом натрия [107, 108]. При этом малорастворимый Ag_2CrO_4 адсорбционно закрепляется в порах носителя. Аналогично получают тест-форму, содержащую малорастворимый комплекс циркония с ализариновым красным S. Носитель вначале пропитывают водным раствором соли циркония, а после высушивания — этанольным раствором красителя. В присутствии фторид-ионов красный комплекс циркония разрушается, и в кислой среде появляется желтая окраска свободного ализарина [107, 108].

Рассмотрим подробнее некоторые особенности физической иммобилизации химических реагентов на некоторых носителях.

В качестве носителей используют, как уже не раз говорилось, волокнистые материалы, наполненные анионообменниками АВ-17, АВ-31 [78, 110–112], силикагели, пластинки силасорб и сорбфил [113, 114],

Таблица 2.4

Изменение энергии Гиббса (ΔG) при адсорбции ПАН на силохроме С-80 (масса 0,4 г, объем 10 мл, pH 1,0)

Фракция С-80, мкм	a_m, мкмоль/г	$K \cdot 10^{-4}$	ΔG, кДж/моль
100–200	28,5	2,8	24,9
315–500	22,4	3,0	25,1

a_m — емкость монослоя, мкмоль/г; K — константа адсорбции

пенополиуретаны, целлюлозы, в том числе бумагу, катионо- и анионообменники, ксерогели. Причем при иммобилизации на ионообменниках важно предотвратить сорбцию по функционально-аналитической группе, ответственной за комплексообразование. В противном случае иммобилизация произойдет, но тест-форма не получится из-за отсутствия цветового эффекта при взаимодействии.

Например, на анионообменнике АВ-17 были иммобилизованы арсеназо III [116], эриохромцианин R [117], люмогаллион ИРЕА, магнезон ИРЕА [115], на катионообменнике КУ-2 — ПАР [20], ПАН [12] без потери реакционной способности модификаторов. При использовании однотипных носителей, различающихся размером пор, их емкость по модификатору будет зависеть от размера молекул модификатора. Показано [13], что адсорбция ПАН и ПАР на кремнеземах определяется не только силами адсорбционного взаимодействия реагента с поверхностью, но и структурой кремнезема — его пористостью и удельной поверхностью. Изотермы адсорбции катионных форм ПАН и ПАР относятся к изотермам Ленгмюра, по уравнениям изотерм оценены изменения энергии Гиббса (табл. 2.4).

С другой стороны, ПАН как более крупную молекулу лучше сорбировать на С-80 из-за большого размера пор С-80, а ПАР — на С-120 [13] (табл. 2.5).

Стерические препятствия могут наблюдаться и при сорбции комплексов, полученных в растворах, различными матрицами.

Установлено [118], что в растворах нитрозо-R-соль образует с Co(II), Ni(II) и Cu(II) комплексы с соотношением Me : R — 1 : 1 (Ni), 1 : 1 и 1 : 2 (Cu), 1 : 3 (Co), но анионообменником АВ-17 сорбируются только комплексы Ni(II) и Cu(II). Этот факт можно использовать для тестирования с наблюдением окрасок сорбента и раствора до и после сорбции, а также для разделения кобальта и никеля (меди). Этот способ в тест-варианте не реализован.

Не всегда оптимальные условия комплексообразования в растворах совпадают с условиями сорбции окрашенных комплексов. Так, на анионообменнике АВ-17 сорбируются сульфосалицилаты железа (III) стехиометрии 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3, однако максимумы светопоглощения не совпадают с полученными для комплексов в растворах. Если в рас-

Таблица 2.5

Термодинамические параметры сорбции катионных форм ПАР и ПАН на кремнеземах с различной удельной поверхностью и размером пор (размер частиц 200–355 мкм) при 20° С (масса сорбента 0,4 г, объем раствора 10 мл, pH 1,0) [13]

Термодинамические параметры	С-80		С-120	
	ПАР	ПАН	ПАР	ПАН
a_m, мкмоль/г	13,0	27,3	19,0	23,4
$K \cdot 10^{-4}$	0,82	1,675	0,385	2,36
ΔG, кДж/моль	21,9	23,7	20,1	24,5

a_m — емкость монослоя, мкмоль/г; K — константа адсорбции; ΔG — изменение энергии Гиббса.

творах они находятся при 490 (1 :1), 460 (1 : 2) и 420 (1 : 3) нм, то для сорбатов наблюдается гипсохромный сдвиг: 460 (1 : 1) и 420 (1 : 2) нм. На кремнеземе с аминопропильными группами ЛИК-21 сорбируется только комплекс 1 : 2 [30], но не 1 : 3.

При сорбции комплексов, полученных в растворах, может наблюдаться сильный батохромный сдвиг, аналогичный сдвигу при введении в систему поверхностно-активных веществ. Например, комплекс молибдена (VI) с пирокатехиновым фиолетовым в растворе имеет максимум светопоглощения при 550 нм, а в виде сорбата на АВ-17 — при 660 нм [119]. Изменяется и область pH существования комплексов: 3–4 для растворов и 1,5–4,0 — для сорбатов. Для комплекса индия с ПАР для водных растворов $pH_{опт}$, по разным данным, 3,5–4,5; 3,5–8,0; 6,5–8,5. Видимо, речь идет о разных комплексах с ПАР: протонированные образуются в более кислой среде, а диссоциированные по *п*-оксигруппе — при pH > 6. Для сорбата комплекса на силохроме С-120 $pH_{опт}$ = 4,5–4,8. Соотношение In: ПАР =1 : 2 на сорбенте, в то время как в растворах образуются комплексы стехиометрии 1 : 1 и 1 : 2 [21].

Чаще всего оптические характеристики комплексов с ПАН в растворе и в виде сорбатов на С-120 практически совпадают, а величина молярного коэффициента поглощения коррелирует с коэффициентом чувствительности H [120] (табл. 2.6), соотношение $\varepsilon : H \sim 5 : 1$.

Характеристики сорбатов определены методом спектроскопии диффузного отражения; рекомендованы оптимальные условия для тестирования.

Напротив, в случае тиазольного аналога ПАН—ТАР показано [25], что оптимальный интервал pH и положения максимумов светопоглощения для растворов (I) и сорбатов (II) не всегда совпадают (табл. 2.7).

В ряде случаев нет данных, которые позволили бы отнести систему реагент — твердый носитель к физической или химической иммобилиза-

Таблица 2.6

Некоторые характеристики комплексов с ПАН и их сорбатов на силохроме С-120

Ион	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ (λ, нм)	$H \cdot 10^{-4}$ (λ, нм)	pH сорбции	Время сорбции, мин (° С)	$c_{мин}$, мкг/мл	ПДК, мкг/мл
Cr(III)	1,28 (555, 600)	0,30 (540, 570)	2,5–4,5 6,5–9,0	40–60 (80)	0,10	0,5
Fe(III)	1,7 (750)	0,32 (540, 570)	5,0–6,5	15 (20)	0,3	0,5
Mn(II)	4,07 (546)	0,36 (540, 570)	5,0–7,5	15–25 (20)	0,05	0,1
Ni(II)	5,0 (520, 570)	1,60 (540, 560)	6,0–9,0	15 (30)	0,03	0,1
Cu(II)	4,4 (564)	1,64 (540, 550)	5,0–8,0	15 (20)	0,10	1,0
Zn(II)	4,75 (514, 550)	0,65 (540)	7,5–10,0	15 (20)	0,03	5,0

Таблица 2.7

Некоторые характеристики комплексов ТАР в растворах и на силохроме С-120 с иммобилизованным ТАР

Ион	$\lambda_{макс}$, нм		$pH_{опт}$	
	I	II	I	II
U(VI)	540	510	3,0–8,0	7,0–8,5
Cu(II)	510	510	5,0–12,0	6,5–8,5
Ni(II)	510	510	4,0–6,0	5,2–6,8
Zn(II)	500	500	8,0–10,0	5,6–7,4
Co(II)	510	510	7,5–8,0	4,5–8,0
Pd(II)	525	510	3,0–8,0	5,5–8,5
Fe(III)	485	550	6,5–8,2	3,0
Fe(II)	500	540	8,0–8,7	4,5–5,5

ции реагента. Например, химизм закрепления реагентов на полиуретанах не совсем ясен. В то же время с применением кремнезема в качестве носителя некоторые авторы говорят о химической иммобилизации реагентов.

Емкость носителей по реагенту-модификатору играет большую роль в зависимости от назначения иммобилизованного реагента, особенно если сам реагент окрашен [121]. В то же время в этом случае ухудшается оценка цветов из-за их высокой насыщенности. При малой емкости носителя по модификатору велика роль случайной составляющей при создании визуально различаемой шкалы для определения микрокомпонента. Предлагаемый для оптимизации модифицирования метод цвето-

метрии позволяет построить тест-шкалу с шагом цветового различия $\Delta E = 10$ [24]. Это позволяет фиксировать визуально очень тонкое различие в цвете. Например, для сорбата урана (VI) в виде комплекса с 5-Br-ПААФ, иммобилизованным на силохроме С-120, при $\Delta E = 10$ шкала построена по растворам, содержащим 5, 10, 30, 70, 150, 220 мкг урана в объеме 20 мл.

Для определения емкости носителей с иммобилизованными гетероциклическими азосоединениями применяли метод спектроскопии диффузного отражения [13] или фотометрический метод [121], основанный на окислении азосоединений растворами солей церия (IV) и измерении оптической плотности раствора церия (IV), не окислившего реагент. Например, емкость С-80 составила (мкмоль/г): для ПАР 57,8 ± 0,4; ТАР 36,6 ± 0,3; ПАН 4,1 ± 0,4; ТАН 7,5 ± 0,5. Несмотря на меньшую гидрофобность ПАР и ТАР по сравнению с нафтольными аналогами емкость по этим модификаторам выше по сравнению с емкостью по ПАН и ТАН. Отмечено [121], что для иммобилизации ПАН лучше использовать силохром С-80, а для ПАР — силохром С-120.

Для выбора оптимального носителя также можно использовать спектроскопию диффузного отражения или цветометрию. Этот подход оправдал себя при разработке тест-реакции на алюминий с помощью эриохромцианина R [117].

Селективность. В сорбционном варианте селективность определения компонентов, как правило, возрастает. Улучшение избирательности обусловлено тем, что при иммобилизации органические реагенты благодаря геометрическим особенностям закрепления реагента на поверхности носителя в ряде случаев изменяет свои комплексообразующие свойства, например дентатность. Можно полагать, что модифицированные сорбенты наиболее эффективно извлекают ионы металлов, которые образуют с иммобилизованным реагентом ионные ассоциаты или комплексы с соотношением компонентов 1 : 1. В этом случае сводятся к минимуму стерические затруднения, обусловленные фиксацией реагента на поверхности сорбента. Достоинства метода связаны не только с совмещением концентрирования и получением пригодной для тестирования аналитической формы концентрата, но и с увеличением кинетической устойчивости соединения в фазе сорбента по сравнению с их устойчивостью в растворе. Прямым следствием из этого является повышение селективности действия хромогенного реагента, обусловленное увеличением жесткости его молекулы вследствие закрепления на полимерной матрице сорбента. Это позволяет использовать в водных растворах как нерастворимые в воде органические реагенты, предварительно закрепленные на сорбенте, так и реакции, приводящие к образованию малорастворимых соединений или даже коллоидных систем. В классической фотометрии такие реагенты и реакции использовать практически нельзя.

В тест-методах стараются использовать селективные реагенты либо создают условия селективного определения. Так, для определения никеля практически во всех предлагаемых системах использован диметилглиоксим, а для железа (III) — гексацианоферрат (II). Как правило, при физической иммобилизации на твердых носителях селективность реагентов не изменяется, а при химической иммобилизации часто улучшается. Отмечено [50, 59], что при химической иммобилизации гидразонов и формазанов на бумаге показатели избирательности значительно увеличиваются: примерно на два порядка по сравнению с неиммобилизованными реагентами. Это объясняют тем, что внутренние полости хромогена становятся доступными лишь для ограниченного круга ионов, и тем, что возможно образование комплексов лишь состава 1 : 1. Это позволило применить такие реактивные индикаторные бумаги для определения Fe(II, III), Zn, Cu(II), Cd, Pd(II) в сточных и природных водах без предварительной их пробоподготовки и применения маскирующих веществ.

Подбор импрегнируемых на бумаге малорастворимых соединений для селективного определения конкретного элемента основан на рядах произведений растворимости [122] и построении рядов растворимости для неорганических солей серебра, диэтилдитиокарбаминатов и дитизонатов [123].

В случае применения малоселективных реакций используют приемы маскирования и отделения мешающих определению элементов непосредственно на носителе. В состав пропиточных растворов, кроме реагента, вводят и маскирующие вещества. Реже их вводят непосредственно в исследуемую жидкость. Эффективно использование многослойных бумаг или пленок, где один из слоев содержит маскирующие вещества, например ЭДТА, лимонную кислоту и др. [124–127]. Исследуемый раствор, помещенный на такую многослойную матрицу, освобождается от мешающих компонентов еще при достижении слоя, содержащего реагент.

Важно поддерживать определенную среду для оптимальных условий реакций с конкретными компонентами. Этого достигают как введением буферных веществ непосредственно на стадии подготовки тест-систем, так и добавлением различных растворов в исследуемую жидкость. Часто используют $KHSO_4$, лимонную кислоту, $Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3, KH_2PO_4, HCl, HNO_3, $NaOH$.

Весьма распространенными носителями для изготовления тест-средств на твердой матрице являются кремнеземы в форме силикагеля, силикагеля с привитыми гидрофобными органическими радикалами, просто поверхности стекла, кварца и других материалов на силикатной основе.

Так, в Московском университете Е. И. Моросановой и соавт. изучена ковалентная иммобилизация большого числа аналитических реа-

Таблица 2.8

Емкости (Q), константы распределения реагентов и интервалы pH гидролитической устойчивости модифицированных в динамических условиях гидрофобизованных силикагелей ($n = 4$; $P = 0,95$).

Реагент	Q, мкмоль/г		lg P ($CHCl_3$)	Интервал pH гидролитической устойчивости
	СГ-C_{16}	СГ-Ф		
8-гидроксихинолин	4,3±0,3	4,0 ± 0,2	2,81	3,6–9,0
2-Метил-8-гидроксихинолин	4,6±0,1	—	3,22	4,0–9,0
5-Фенилазо-8-гидроксихинолин	160±20	38 ± 3	>3,22	1,0–9,0
Ниоксим	Не уд.	Не уд.	−0,96	—
Диметилглиоксим	Не уд.	Не уд.	−0,92	—
Салицилальдоксим	3,7±0,4	—	2,10	4,5–8,5
Бензоилацетон	2,9±0,2	1,7±0,1	3,60	4,2–9,0
Теноилтрифторацетон	0,80±0,02	—	1,73	4,0–8,0
1-Фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5	3,2±0,1	2,5 ± 0,3	3,61	1,0–4,1
Октаэтилпорфирин	240±10	420 ± 60	—	1,0–9,0

гентов на *обращенно-фазовых силикагелях с привитыми группами* (C_{16}, Phenyl, CN). В качестве реагентов изучены ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (ДЭГФК), диэтилдитиофосфорная кислота (ДЭДТФК), фосфорсодержащий поданд (ПОД), диэтилдитиокарбаминат свинца (ДДТК), лаурилсульфат (ЛС), азосоединения — ПАН, ТАН, сульфохлорфенолазороданин (СХФАР), бромбензтиазо (ББТ), люмогаллион (ЛГ), кадион (КД), производные трифенилметана и ксантона — эриохромцианин R (ЭХЦ), ксиленоловый оранжевый (КО), кристаллический фиолетовый (КФ), гидроксихинолин (Ох) и его производные — 2-метил-8-гидроксихинолин (МОх), 5-фенилазо-8-гидроксихинолин (ФАОх), оксимы — ниоксим (НО), диметилглиоксим (ДМГ), салицилальдоксим (САО), β-дикетоны — бензоилацетон (БА), теноилтрифторацетон (ТТА), 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (ФМБП), макроциклические соединения — октаэтилпорфирин (ОЭП), диазо-18-краун-6 (Д-18-К-6), гексаоксациклоазохром (ГОЦАХ), 1-нитрозо-2-нафтол (НН), 2,2′-дипиридил (Дип), 1,10-фенатролин (Фен), батофенатролин (БФ), хромпиразол I (ХП), *п*-диметиламинобензилиденроданин (ДМАБР), дифенилкарбазон (ДФК).

Емкости носителей, а также интервалы pH, в которых емкости носителей и колонок постоянны и наблюдается воспроизводимое удерживание металлов (интервалы гидролитической устойчивости), определяются природой поверхностных функциональных групп и составом модифицирующего реагента (табл. 2.8, 2.9). Основной вклад в удерживание вносит распределительный механизм; внутри каждого класса реагентов найдена корреляция между емкостью гидрофобизованного силикагеля по реагенту и его гидрофобностью — значением lg P (табл. 2.10). Например, для β-дикетонов (ФМБП, ТТА, БА): Q (мкмоль/г) = 1,20; lg P ($CHCl_3$) — 1,28, коэффициент корреляции 0,994.

Таблица 2.9

Емкости и интервалы pH гидролитической устойчивости СГ-Ф, модифицированного в динамических условиях ($n = 4$; $P = 0,95$)

Реагент	Q, мкмоль/г	Интервал pH гидролитической устойчивости
Ксиленоловый оранжевый	1,25	0–9,0
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	10	0–9,2
1-Нитрозо-2-нафтол	39	1,5–8,4
Гексаоксациклоазохром	2,7	1,2–8,5
п-Диметиламинобензилиденроданин	18	1,0–7,4
Кадион	6,0	1,0–8,8
Хромпиразол I	5,0	1,5–7,4
1,10-Фенантролин	5,5	2,3–6,9
Дифенилкарбазон	7,9	2,2–7,4

Для поверхностей с алкильными группами емкость уменьшается с уменьшением числа атомов углерода (изучены силикагели от СГ-C_{16} до СГ-C_1). Емкости силикагелей с фенильными функциональными группами в большинстве случаев больше емкостей силикагелей с алкильными функциональными группами. В ряде случаев это взаимодействие является определяющим: иммобилизация ГОЦАХ, КО и КД возможна только на фенильных гидрофобных поверхностях (табл. 2.9).

Емкость зависит от состава модифицирующего раствора, в первую очередь от содержания в нем этанола, который был использован для приготовления большинства исходных растворов модифицирующих реагентов. Максимальная емкость носителей достигается при концентрации этанола 5–7 %, ее увеличение до 20–30 % существенно ухудшает удерживание реагентов. Для полного удаления любого из изученных реагентов достаточно пропустить через колонку 0,2–1,5 мл этанола. На примере таких малорастворимых в воде реагентов, как ПАН, ДМАБР и НН показана перспективность мицеллярной солюбилизации с помощью неионных ПАВ для повышения емкостей носителей и колонок.

Для хорошо растворимых в воде реагентов (КО, КД, ГОЦАХ), склонных к участию в протолитических реакциях, на удерживание существенно влияет pH раствора. Наибольшее удерживание наблюдается в областях pH доминирования молекулярных форм реагентов, что подтверждает существенный вклад распределительного механизма в удерживание.

Таблица 2.10

Сравнение способов нековалентного модифицирования кремнеземов

Реагент	Носитель	Способ иммобилизации	Максимальное содержание реагента, ммоль/г $\times 10^2$	Область pH удерживания реагента
ПАН	СГ-Ph	A	0,1	2–8
	Силохром С-120	B	2,3	1–3
	КГ	C	8,2	0–10
ПАР	СГ-Ph	A	не удерживается	—
	Силохром С-120	B	1,8	1–3
	КГ	C	3,7	0–10
КД	СГ-Ph	A	0,25	0–7,4
	СГ-C_{16}	A	не удерживается	
	КГ	C	0,6	0–10
КФ	СГ-Ph	A	1,7	2–10
	Силохром С-120	B	2,1	2–10
	КГ	C	3,2	0–10
ББТ	СГ-Ph	A	не удерживается	—
	КГ	C	5,6	0–10
СХФАР	СГ-Ph	A	0,3	0–7
	КГ	C	0,6	0–10
8-Ox	Силохром С-80	B	0,2±0,02	3,1–9,0
	СГ-C_{16}	B	0,1±0,02	3,1–9,0
	СГ-C_{16}	A	0,43±0,03	3,6–9,0
	СГ-Ph	A	0,42±0,02	3,6–9,0
	КГ	C	1,57	0–10
КО	СГ-Ph	A	1,2 ± 0,2	1–9
	СГ-C_{16}	A	не удерживается	—
	КГ	C	1,57	0–10
Cu(II)	Силохром С-120	A	не удерживается	—
	Силохром С-120	B	не удерживается	—
	КГ	C	200	2–10

A — модифицирование в динамических условиях; B — модифицирование в статических условиях; C — золь-гель методика

Отработаны приемы модифицирования и регенерации колонок в потоке. Для иммобилизации НН, ПАН, ДМАБР, ДФК и НДА в автоматизированном режиме требуется 30–120 с.

Иммобилизация в ксерогели. Е. И. Моросановой и соавт. [90, 91, 128–132] разработаны способы иммобилизации аналитических реагентов в ксерогели кремниевой кислоты. Такие модифицированные ксерогели использованы для многочисленных тест-определений — либо в качестве порошков, либо в качестве наполнителей индикаторных трубок для анализа воды и других жидкостей. Модифицированные ксерогели кремниевой кислоты готовили с использованием золь-гель технологии, включающей гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) в водно-этанольной среде в присутствии закрепляемого реагента с образованием геля и его высушиванием — получением «сухого геля» (ксерогеля).

Изучена иммобилизация азосоединений — ПАР, ПАН, ТАН, СХФАР, ББТ, ЛГ, КД; производных трифенилметана и ксантона — эриохромцианина R, КО, кристаллического фиолетового (КФ); 5,7-дибром-8-гидроксихинолина (5,7-дибром-Ox), многих других органических реагентов (см. выше), солей Cu(II), Co(II, III), Fe(III), молибдофосфорной кислоты (МФК), ее аммонийной соли, реактива Вавеле (смеси гетерополикислот 12- и 18-рядов); реагентов, вступающих в реакции азо- или окислительного сочетания, — 1-нафтола, 2-нафтола, 2,7-диоксинафталина (2,7-ДОН), 4-аминоантипирина (ААП) (табл. 2.10).

В зависимости от растворимости закрепляемые реагенты вводили в смесь для гидролиза в виде водного или этанольного раствора или в виде седиментационно устойчивой этанольной суспензии (полученной под воздействием ультразвука).

Изучено влияние соотношения ТЭОС — вода — этанол в гидролизующейся смеси, природы и концентрации ускоряющей гелеобразование добавки, природы и концентрации закрепляемого реагента и способа высушивания влажных гелей на физико-химические характеристики ксерогелей. Найдено, что оптимальное соотношение ТЭОС — вода — этанол равно 2 : 2 : 5.

С использованием вискозиметрии и турбидиметрии изучено влияние концентрации наиболее эффективного катализатора гидролиза — фторида аммония и новой ускоряющей гелеобразование добавки — гексафторсиликата аммония — на скорость образования гелей. При прочих равных условиях время гидролиза, золь-гель перехода к полноте созревания в присутствии гексафторсиликата аммония меньше, чем в присутствии фторида аммония. При увеличении концентрации ускоряющих добавок в интервале (2–22) $\cdot 10^{-3}$ М гелеобразование существенно ускоряется.

Оптические свойства гелей, полученных в присутствии фторида и гексафторсиликата аммония, различны: гели, полученные в присутствии гексафторсиликата аммония, прозрачны; гели, приготовленные с использованием фторида аммония, — непрозрачны. Для ксерогелей, полученных в присутствии гексафторсиликата аммония, удельная площадь поверхности увеличивается с увеличением его содержания в гидролизующейся смеси от 2×10^{-3} до 17×10^{-3} М. При этом средний диаметр пор практически не изменяется. Увеличение концентрации фторида аммония от 2×10^{-3} до 11×10^{-3} М приводит к снижению удельной площади поверхности и увеличению среднего диаметра пор.

Для высушивания влажных гелей предложено использовать микроволновое излучение различной мощности (300–1000 Вт). Преимущества этого способа продемонстрированы сравнением с возможностями высушивания при повышенной температуре. МВ-излучение позволяет прово-

Таблица 2.11

Условия получения модифицированных ксерогелей и характеристики удерживания реагентов. Вещество, ускоряющее гелеобразование, — гексафторсиликат аммония

Реагент (R)*	Растворитель	$c_R \times 10^3$, М	Мощность МВ-излучения, Вт	Фактор F
ПАН	Этанол	0,5–17	1100	5,0
ПАР	Вода	1,25–12,5	1100	6,2
ТАН	Этанол	0,1	1100	5,3
ЛГ	Вода	1,0–5,0	1100	2,9
СА	То же	1,0	1100	3,1
ББТ	Этанол	1,0–7,0	1100	15,0
КД	Вода	10,0	1100	2,8
СХФАР	То же	0,08–5,0	1100	3,1
ГОЦАХ	»	0,05–0,2	1100	7,2
КО	»	1,25–12,5	1100	1,8
ЭХЦ	»	0,1–5,0	1100	1,0
Морин	Этанол	0,1–5,0	1100	1,2
ДФК	То же	0,2–3,0	1100	8,4
5,7-Дибром-8-Ох	»	0,2–2,5	1100	12,1
1,1-Ф	»	0,2–3,0	1100	7,3
БФ	»	0,2–2,0	1100	15,0
КФ	Вода	5,0	1100	12,8
ХП I	То же	0,5–4,0	1100	15,0
Медь (II)	»	30–200	1100	5,4
Кобальт (II)	»	30–200	1100	6,1; 8,9**
Железо (III)	»	30–200	1100	14,8
РВ	»	насыщенные	700	—
МФК	Этанол	растворы	700	—
МФА	—*	—	700	—
8-Ох	Этанол	0,75–2,75	1100	10,3
1-Нафтол	То же	0,75–2,75	440	2,0
2-Нафтол	»	0,75–2,75	440	1,8
2,7-ДОН	»	0,75–2,75	660	3,2
1-НЭДА	»	0,75–2,75	1100	5,2
n-ОДФ	»	0,75–2,75	1100	2,5
4-ААП	»	5,0	1100	6,9

Примечания. Полные названия реагентов приведены на с. 5, 46.
* Суспензия в этаноле.
** Ускоряющая добавка — NH_4F.

дить глубокое высушивание влажных гелей. В зависимости от мощности излучения для этого требуется от нескольких минут до 2 ч. Высушивание нагреванием занимает существенно большее время — 1–10 ч. Увеличение мощности микроволнового излучения приводит к значительному увеличению удельной площади поверхности ксерогелей. С использованием

Таблица 2.12

Константы кислотной диссоциации реагентов в водных растворах и в ксерогелях ($n = 3$; $P = 0,95$)

Реагент	pK_a (раствор)	pK_a (ксерогель)	ΔpK_a
ПАН	1,9 ($H_2L^+ \rightarrow HL$)	1,7±0,3	0,2±0,3
ПАР	5,5 ($H_2L \rightarrow HL^-$)	4,9±0,3	0,6±0,3
ББТ	13,3 ($H_2L \rightarrow HL^-$)	10,9±0,5	2,4±0,5
ЛГ	5,7 ($H_2L^{2-} \rightarrow HL^{3-}$)	4,8±0,3	0,7±0,3
КО	10,4 ($H_2L^{5-} \rightarrow HL^{6-}$)	9,0±0,4	1,4±0,4

ИК-спектроскопии показано, что в присутствии фторида и гексафторсиликата аммония гидролиз ТЭОС проходит нацело, а при высушивании в микроволновом поле полностью удаляется этанол, однако трехмерная пространственная структура аморфного кремнезема содержит адсорбированную воду.

При высушивании ксерогелей, модифицированных неустойчивыми к окислению реагентами (4-аминоантипирин, 1- и 2-нафтолы, 2,7-диоксинафталин), использовали микроволновое излучение мощностью 440–660 Вт. Гели, содержащие остальные реагенты, высушивали с использованием излучения максимальной мощности — 1100 Вт.

Установлена взаимосвязь между значением тангенса угла наклона графика зависимости концентрации реагента в ксерогеле от его концентрации в гидролизующейся смеси (F в табл. 2.11) и характеристиками закрепляемых реагентов (гидрофобностью, растворимостью, размером молекул и способностью образовывать ионные и водородные связи с силанольными группами кремнеземной матрицы).

Золь-гель технология — универсальный способ получения модифицированных кремнеземов. Специфика удерживания иммобилизованных реагентов матрицей ксерогелей, когда вклад механического захвата в удерживание весьма существен, выражается в расширении числа иммобилизуемых реагентов, возможности получения материалов с большей концентрацией закрепляемого реагента и более широким диапазоном гидролитической устойчивости по сравнению с модифицированием силикагелей в статических и динамических условиях.

С использованием твердофазной спектрофотометрии изучены кислотно-основные, комплексообразующие и окислительно-восстановительные свойства включенных в ксерогели аналитических реагентов, а также их способность вступать в реакции азо- и окислительного сочетания.

Кислотно-основные свойства иммобилизованных реагентов. Включение в ксерогели приводит к усилению кислотных свойств иммобилизованных реагентов (табл. 2.12). Это, по-видимому, связано с облегчением дис-

Таблица 2.13

Оптимальные интервалы pH взаимодействия включенных в ксерогели и неиммобилизованных реагентов с ионами металлов

Реагент	Металл	Ксерогель		Раствор
		динамический режим	статический режим	
ПАН	Cd	7,4–9,0	—	5–6
	Co(II)	5,0–9,0	5,0–8,0	<4
	Cu(II)	5,0–9,0	4,8–8,0	3–8
	Mn(II)	8,0–10,0	8,0–9,0	8–10
ПАР	Cd	7,4–8,5	—	6,0–11,5
	Zn	>8,2	—	5–6,5
	Pb	9–10	8,5–9,2	8,0–10,0
ББТ	Cd	9,0–10,0	8,8–9,2	<13,7
СХФАР	Ag	<1	2,0–7,0	1,0–7,0
ЛГ	Mo(VI)	—	3–5,8	1–4
КО	Fe(III)	2–7	1–4	1–8

социации включенных в кремнеземную матрицу реагентов в результате взаимодействия их подвижных атомов водорода с депротонированными силанольными группами матрицы.

Образование комплексных соединений. Протекание гетерогенных реакций комплексообразования с участием модифицированных ксерогелей изучено в статических и динамических условиях с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии и твердофазной спектрофотометрии.

Иммобилизованные комплексообразующие аналитические реагенты. Определены спектрофотометрические характеристики иммобилизованных органических комплексообразующих реагентов и их комплексов с металлами. Для реагентов, образующих в растворах с ионами металлов комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2, при иммобилизации положения максимумов светопоглощения не изменяются. Для комплексов металлов состава 1 : 3 положения максимумов светопоглощения иммобилизованных и неиммобилизованных соединений не совпадают — в ксерогелях наблюдаются существенные гипсохромные сдвиги максимумов светопоглощения. Это, по-видимому, связано с уменьшением числа координированных лигандов из-за стерических затруднений в ксерогелях.

В статических и динамических условиях определены оптимальные области pH взаимодействия ионов металлов с ксерогелями, модифицированными аналитическими реагентами (табл. 2.13).

Для включенного в ксерогели ББТ наблюдается существенное изменение условий взаимодействия с кадмием, по-видимому, связанное с значительным усилением кислотных свойств реагента в результате иммобилизации.

Таблица 2.14

Интервалы pH взаимодействия в системах иммобилизованный ион металла — органический комплексообразующий реагент

Система	Ксерогель	Раствор
Cu(II)-ПАР	3–5	H_2SO_4
Co(III)-НН	5–9	>4
Fe(III)-ФГК*	2,5–5,5	1–7

*Фенилгидроксамовая кислота.

Для определения фторид- и хлорид-ионов изучена возможность осуществления в ксерогелях обменных реакций. К раствору галогенид-иона добавляли в избытке ион металла и затем ксерогель, модифицированный органическим комплексообразующим реагентом:

$$x\mathrm{An}^- + (k+1)\mathrm{Me}^{n+} + \overline{n\mathrm{R}} = \overline{\mathrm{MeR}_n} + k\mathrm{MeAn}_x.$$

Наилучшие результаты получены для систем КО-Zr(IV)-F и ДФК-Hg(II)-Cl.

Иммобилизованные ионы металлов. Спектрофотометрические характеристики комплексов иммобилизованных металлов с различными лигандами несколько изменяются по сравнению с комплексами в водных растворах. Обнаруженные гипсохромные сдвиги максимумов светопоглощения комплексов по сравнению с раствором можно, по-видимому, объяснить уменьшением доли ковалентности связи донорный атом — лиганд или образованием соединений иного состава. При изучении влияния кислотности на взаимодействие иммобилизованных ионов металлов с растворами лигандов установлено, что интервалы pH, в которых наблюдается наибольшая оптическая плотность ксерогелей, смещены в область больших значений pH по сравнению с оптимальными значениями pH комплексообразования в растворах (табл. 2.13 и 2.14).

$$\mathrm{M}^{n+} + \overline{n\mathrm{HR}} \longrightarrow \mathrm{MR}_n + n\mathrm{H}^+$$
$$n\mathrm{HR} + \overline{\mathrm{M}^{n+}} \longrightarrow \mathrm{MR}_n + n\mathrm{H}^+$$

(черта означает, что соединение находится в фазе ксерогеля).

Определен состав образующихся в ксерогеле соединений и константы равновесия реакций комплесообразования (табл. 2.15).

Рассчитанные значения констант равновесия гетерогенных реакции комплексообразования изменяются симбатно константам равновесия этих реакций в растворе.

Изучение кинетики гетерогенных реакций с участием модифицированных ксерогелей показало, что в широком интервале концентраций иммобилизованных реагентов в ксерогеле время достижения равновесия

Таблица 2.15

Состав комплексов и константы равновесии гетерогенных реакций комплексообразования в ксерогелях кремниевой кислоты

Иммобилизованный реагент	Сорбированное вещество	Отношение компонентов в комплексе		p*K*
		Раствор	Ксерогель	
ПАН	Cu(II)	1	0,8±0,2	1,7±0,5
	Ni(II)	2	1,8±0,3	5,2±0,3
	Fe(III)	2	1,9±0,1	3,2±0,4
	Mn(II)	2	2,0±0,1	10,3±0,3
ПАР	Pb(II)	1	1,1±0,2	3,7±0,6
	Co(II)	2	1,97±0,05	5,0±0,1
	Zn(II)	2	2,0±0,3	5,5±0,8
ББТ	Cd(II)	2	2,3±0,5	12,9±1,9
ГОЦАХ	Pb(II)	1	0,9±0,2	1,0±0,3
СХФАР	Ag(I)	0,5; 1; 2	1,29±0,03	2,0±0,1
ЛГ	Mo(VI)	1	1,1±0,1	0,6±0,2
8-Ох	Ce(IV)	4	2,9±0,3	9,6±0,9
5,7-Дибром-8-Ох	Ce(IV)	4	2,8±0,1	9,5±0,5
1,10-Ф	Fe(II)	3	2,4±0,2	−15,9±0,3
БФ	Fe(II)	3	2,3±0,2	−17,2±0,4
Co(III)	1Н2Н	3	2,8±0,3	−0,6±0,2
Cu(II)	ПАР	1	1,0±0,1	1,81±0,06
Fe(III)	БГК	2	1,8±0,3	6,5±0,5
			2,1±0,5*	8,7±0,9*

* В присутствии 40 об. % этанола.

остается постоянным. Это позволяет считать, что стадией, определяющей скорость, является диффузия; константы скорости диффузионных процессов приведены в табл. 2.16.

Интенсифицировать эти гетерогенные реакции можно с использованием микроволнового излучения, как это видно, например, из данных табл. 2.17.

2.3.2. Химическая иммобилизация

При иммобилизации за счет ковалентного связывания (химическая иммобилизация) в качестве носителей используют бумагу, органополимерные сорбенты и силикагели. Число используемых носителей меньше по сравнению с числом носителей при физической иммобилизации.

Способ получения кислотно-основных бумаг с ковалентным закреплением индикатора на бумагу описан еще в 1964 г. [44]. Амино-соединение с активной винилсульфоновой группой диазотировали и сочетали с различными азосоставляющими (1-нафтолом, фенолом, диметиланилином).

Таблица 2.16

Результаты математической обработки кинетических зависимостей взаимодействия различных аналитов с модифицированными ксерогелями

Система	Время достижения равновесия, мин	Период полуреакции, мин	Константа скорости диффузионного процесса, мин$^{-1}$
Co(II)-ПАН/КГ	28	4	0,16 (внешн.) 0,07 (внутр.)
Cu(II)-ПАН/КГ	15	2	0,27 (внешн.)
Cd-ББТ/КГ	25	10	0,11 (внешн.)
Pb-ХП I/КГ	30	12	0,19 (внутр.)
Pb-ТАН/КГ	45	10	0,13 (внешн.)
Ag-СХФАР/КГ	20	5	0,23 (внешн.)
Mo(VI)-ЛГ/КГ	25	8	0,21 (внешн.)
НН-Co(III) /КГ	13	6	0,37 (внешн.) 0,27 (внутр.)
ФГК-Fe(III) /КГ	20	10	0,26 (внешн.)
Анилин-1-нафтол/КГ	20	7	0,14 (внешн.)
Фенол-4-ААП/КГ	25	5	0,13 (внешн.)

Таблица 2.17

Время достижения равновесия и значения периодов полуреакций в обычных условиях (I) и в микроволновом поле (II) мощностью 600 Вт

Система	Время достижения равновесия, мин		Период полуреакции, мин	
	I	II	I	II
Co(II)/ПАН-КГ	28	9	3,5	2
Cd/ББТ-КГ	25	6	10	4
Гидразин/ГПК-КГ	35	13	19	7,5

При этом образовывались активные индикаторы. Индикаторные бумаги с ковалентно закрепленным реагентом получали обработкой целлюлозы в щелочной среде. Описан аналогичный синтез и ковалентное закрепление азокрасителей на бумаге для определения рН [45, 46]. Технически легче выполнимый способ получения индикаторных бумаг с химически связанными реагентами предложен в работе [47]. В качестве носителя использована хроматографическая бумага, модифицированная глицидилметакрилатом и эпихлоргидрином [48].

Ковалентное закрепление реагентов, в отличие от адсорбционного, приводит к тому, что такие бумаги можно использовать многократно после разрушения образующегося при определении комплекса, например, про-

мыванием водой или кислотой. Однако многостадийность и сложность синтеза, токсичность применяемых реактивов, малая их доступность ограничивают применение таких систем.

Предложен способ химической иммобилизации бензидина на эпоксидированную бумагу или силикагель (SG) [55]:

(Cel/SG)—CH—CH$_2$(—O—) + H$_2$N—⟨⟩—⟨⟩—NH$_2$ ⟶

⟶ (Cel/SG)—CH(OH)—CH$_2$—HN—⟨⟩—⟨⟩—NH$_2$

Полученные тест-формы использованы для определения окислителей (Cl_2, H_2O_2, $K_3[Fe(CN)_6]$) или — после получения солей диазония — анилина и фенолов.

Для определения малых количеств нитратов и нитритов ($c_н$ = = 0,01 мг/л) предложена химическая иммобилизация 1-нафтиламина на диальдегидцеллюлозу [56]:

(Cel)—C(=O)H + H$_2$N—(нафтил) ⟶ (Cel)—C(H)=N—(нафтил) + H$_2$O

При взаимодействии с солями диазония бесцветная бумага окрашивается в красный цвет в результате синтеза азосоединения:

NO_2^- + H$_2$N—⟨⟩—NO$_2$ ⟶ N≡N$^+$—⟨⟩—NO$_2$ +

(Cel)—C(H)(H)—NH—(нафтил) ⟶

⟶ (Cel)—C(H)(H)—NH—(нафтил)—N=N—⟨⟩—NO$_2$

Полученная бумага отличается также стабильностью при хранении на воздухе и, в отличие от 1-нафтиламина, малотоксична.

Осуществлен синтез простого эфира целлюлозы, содержащего 8-оксихинолин, при взаимодействии щелочной целлюлозы с 5-хлорметил-8-оксихинолином:

(Cel)—O—CH$_2$—(8-оксихинолин: OH, N)

Синтезированный эфир использован для разделения смесей (например, Cu(II), Ni(II), Co(II)) [57].

Обработкой привитого сополимера целлюлозы и полиакрилонитрила сероводородом получали тиоамидные группировки, способные образовывать комплексы с ионами ртути и платины [58]:

(Cel)—...—CH$_2$CH(CN)—... + H$_2$S ⟶ (Cel)—...—CH$_2$CH(C(=S)NH$_2$)—...

Много реактивных индикаторных бумаг (РИБ) с химической иммобилизацией реагентов получено В. М. Островской с соавт. [52, 53, 59]. Некоторые примеры приведены в табл. 2.18. Большинство реагентов не расшифровано и названо мультидентатными. Предложенные автором устройства позволяют концентрировать в потоке и затем оценивать полуколичественно содержание исследуемых компонентов.

Предложена РИБ на анионы SO_4^{2-}, Cl^-, CrO_4^{2-}, окислители (Cl_2), ароматические амины, гидразин, кетоны (ацетон, метилбутилкетон, ацетоуксусная кислота), фенолы. На все РИБ приведены селективность на тестируемое соединение, пути практического использования, сроки хранения. Пределы обнаружения сопоставлены с ПДК на эти соединения. Некоторые РИБ очень избирательны. Например, определению 1 мг/л железа (III) при pH 3–4 с помощью РИБ-Железо (II, III)-Теста не мешают (в мг/л): Cd, K, Ca, Mg, Na, Ni, Cr(III), Zn 1000; Mn(II) 500; Al, Ba, B, Ga, Y, Co, Li, Sn(II), Tl, Ti, Th, W, Ag, Sr, Cr(VI), Ce 100; Sn(IV), Zr 30; Pd 20; Hg(II) 5; Be 4; V, Cu 3; NO_3^-, NO_2^-, $S_2O_8^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, Cl^- 1000; CH_3COO^-, $Cr_2O_7^{2-}$, BrO_3^-, I^-, MoO_4^{2-}, MnO_4^-, SCN^-, салицилат, ЭДТА 100; аскорбат, $C_2O_4^{2-}$, цитрат 5; тартрат 4; S^{2-}, PO_4^{3-} 1. **РИБ-Индий-Тест** при pH 1–2 высокоселективен на индий и не дает реакций с щелочными, щелочноземельными и редкоземельными элементами. При pH 4–7 селективность реакции снижается, контрастность при тестировании

Таблица 2.18

Реактивные индикаторные бумаги
с ковалентно закрепленными аналитическими реагентами [52]

Ион	pH	Диапазон определения содержаний, мг/л	Цвет сорбата комплекса	$\lambda_{макс}$, нм
Bi(III)	1	0,01–0,2	Зеленый	655
Fe(II, III)	3–4	0,01–200	Серо-зеленый	400,700
In(III)	1	0,01–0,2	Сине-зеленый	605
Cd(II)	6	0,03–1,0	Коричневый	560
Co(II)	6–7	0,05–1,0	Коричневато-красный	—
Cu(II)	4–7	0,001–500	Ярко-синий	580
Hg(II)	3	0,02–2,0	Серо-черный	—
Pb(II)	6	0,01–2,0	Темно-зеленый	—
Zn(II)	6–10	0,001–100	Темно-красный	500
NO_2^-	4–5	0,5–50	Красно-фиолетовый	490

уменьшается. Для ряда веществ очень широкий диапазон определяемых содержаний объясняется возможностью построения нескольких шкал.

Значительный интерес в тест-методах должны представлять хелатообразующие сорбенты — сшитые полимеры трехмерной структуры, обладающие комплексообразующими или одновременно ионообменными и комплексообразующими свойствами, обусловленными наличием функционально-аналитических групп, входящих в состав полимера. Наиболее распространены сорбенты на основе сополимера стирола с дивинилбензолом и химически модифицированные кремнеземы на основе силикагеля. Такие сорбенты позволяют сконцентрировать определяемый ион, отделить его от матрицы и сопутствующих ионов и определить либо в фазе сорбента методами спектроскопии диффузного отражения или твердофазной спектроскопии, либо после десорбции — любым методом. Поскольку сорбаты окрашены, можно полагать, что интенсивность их окраски можно оценивать либо визуально, либо с помощью карманных тест-анализаторов. Примеры хелатообразующих сорбентов на основе органополимерных матриц приведены в табл. 2.19.

Выше мы упоминали (2.3) химически модифицированные кремнеземы (ХМК). Они содержат также функциональные группы на различные ионы, их широко используют для концентрирования и разделения. В тест-методах ХМК не применяли, хотя принципиальная возможность для этого есть. Сорбат, как и матрица, бесцветен и сорбированный компонент даже при высокой концентрации на нем не виден. Если сорбат обработать реагентом, образующим очень устойчивый и окрашенный комплекс, то можно тестировать компоненты таким способом. Второй вариант исполь-

Таблица 2.19

Хелатообразующие сорбенты на основе полистирола линейного строения [133]

Название	Структура звена сорбента с хелатообразующей группой	Сорбируемые элементы
Поли-стирол-азоарсен-азо	HC, N=N, HO, OH, H_2O_3As, N=N, HO_3S, SO_3H	Be, Hf, Mo, Nb, Pa, Pu, РЗЭ, Sc, Th, U
Полисти-ролазо-ПАР	HC, N=N, HO, HO, N=N, N	Be, Cu, Hf, Mo, Nb, РЗЭ, V, U
Полини-трокса-миназо	HC, NH_2, HO, SO_3H, N=N, NO_2	Au, Pd
Полисти-ролазо-роданин	HC, N=N–CH, O=C–NH, C=S, S	Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Rh

зования — концентрирование в малом объеме сорбата для повышения чувствительности, десорбция малым объемом элюента (обычно кислотой — при определении металлов) и тестирование в водном растворе. Известны ХМК, содержащие в качестве химически иммобилизованных реагентов моно- и полиаминные группы, комплексоны (иминодиуксусную, этилендиаминтетрауксусную кислоты), гидроксамовую кислоту, неокупроин, 1,10-фенантролин, диэтилдитиокарбаминат, формазаны [95].

2.4. Каталитические реакции

2.4.1. Использование ферментов

Ферменты (биологические катализаторы) во многом отличаются от обычных химических реагентов. Как правило, они проявляют каталитическую активность по отношению лишь к небольшому числу процессов и веществ, поэтому отличаются большой, иногда уникальной, селективностью. Каталитическая активность ферментов обычно очень высока, поэтому для аналитических целей используют лишь весьма небольшие их количества и концентрации. Однако активность ферментов сама по себе зависит от многих факторов — источника, из которого выделен препарат, времени и условий его хранения, очистки, условий использования.

Для создания тест-систем удобны не нативные (в свободном состоянии), а иммобилизованные ферменты, притом наиболее устойчивые и относительно недорогие (конечно, ферменты практически всегда дороже обычных химических реагентов). Описано применение пероксидазы [134–159], глюкозооксидазы [137–139, 141, 145–147, 160, 161], уреазы [162, 163], холинэстеразы [164, 165], моноаминооксидазы [166], алкогольоксидазы [167, 168], лактатдегидрогеназы [169], липазы [146], эстеразы [170], диафоразы [171–173], каталазы [172–173], дегидрогеназы [171].

При выборе ферментов для создания тест-средств учитывается возможность получения легко фиксируемого аналитического сигнала.

Иммобилизацию ферментов для создания тест-систем проводят с использованием различных носителей — бумаг, полимеров, например полиуретанов. Удобный способ иммобилизации — образование твердого раствора в пленкообразующих веществах, например в хитозане, который представляет собой полисахарид, полученный из хитина с помощью щелочного гидролиза. Хитозан растворим в воде и буферных растворах. Используют и другие пленкообразующие вещества, способствующие сохранению активности фермента, — поливиниловый спирт, желатин и др.

Ферменты закрепляют на носителях и химическими методами [33]. При этом используют чаще альдегидцеллюлозу. Свободные аминогруппы фермента связываются с альдегидными группами целлюлозы. Аналогичным образом связывают с целлюлозой иммуноглобулины для иммуноферментных реакций на бумаге. Для меньшей вымываемости ферментов из матрицы используют «прошивку» ее глутаровым альдегидом или используют глутаровый альдегид в качестве сшивающего агента между матрицей, содержащей аминогруппы, и ферментом. Несмотря на некоторую потерю активности фермента, химическая иммобилизация приводит к получению более стабильных тест-форм со сроком хранения не менее года при комнатной температуре.

Большее число тест-систем, разработанных особенно для обнаружения боевых отравляющих веществ, основано на использовании холинэстеразы. К числу самых распространенных относятся также тест-системы для определения глюкозы в крови, включающие применение глюкозооксидазы.

Большинство тест-методов с использованием ферментов выполняют на бумагах, обработанных ферментами и дополнительными реагентами, а интенсивность окраски оценивают визуально. Некоторые примеры приведены в табл. 2.20.

Разработаны методы **иммуноферментного анализа (ИФА)** с использованием реактивных целлюлозных бумаг [174, 175]. Реагенты для ИФА с применением в качестве метки флюорогенных субстратов и простетиче-

Таблица 2.20

Применение ферментативных тест-методов

Реагент, индикаторные системы	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний	Объект анализа	Литература
Пероксидаза, глюкозооксидаза, *о*-толидин, карбоксиметилцеллюлоза	Глюкоза	1–40 мМ	Кровь	137
Пероксидаза, глюкозооксидаза, аскорбат натрия, *о*-толидин	Глюкоза	1–10 мМ	Моча	139, 145
Глюкозооксидаза, *о*-толидин, глюкоза	Каталаза	—	Жидкости организмов	147
Уреаза, бриллиантовый желтый	Мочевина	—	Кровь, плазма	163
Алкогольоксидаза, пероксидаза, *о*-дианизидин	Этанол, алифатические спирты	—	Растворы	148
Эстераза-I, буферные вещества	Пестициды фосфорорганические	—	—	170
Диафораза, каталаза, алкогольоксидаза, метиловый синий	Этанол, алифатические спирты	100–1500 мг/л	Растворы	172, 173
Дегидрогеназа, диафораза, НАДФ, буферные и цветообразующие вещества	Щелочная фосфатаза	—	Кровь	171

ских групп удалось нанести на полоски бумаги и использовать для анализа по принципу погружения в раствор и считывания результатов [176, 177]. Предложены индикаторные бумаги для определения морфия в крови в интервале определяемых содержаний 5–1000 нг/мл [178].

Глэд и Грабб [179] предложили метод иммунокапиллярной миграции для количественного определения антигенов. Предложены тест-полосы для определения теофиллина в крови методом ферментативной иммунохроматографии в диапазоне 2,5–40 мг/л [181].

Более подробно использование тест-методов в клиническом анализе рассмотрено в главе 10.

2.4.2. Каталитические неферментативные реакции

Примером кинетического метода может служить метод визуального автокаталитического определения следов кобальта (II) [182]. Аналитическим сигналом служит время обесцвечивания окрашенного соединения — инертного бис[2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-(N-пропил-N-сульфопропил)аминофенолята]кобальта (III), которое разрушают окислением с помощью пероксимоносульфата. Ионы кобальта, высвобождающиеся при окислительном разложении этого соединения, выступают в качестве катализатора разложения комплекса. Время разложения обратно пропорционально логарифму исходной концентрации кобальта (II). Определение проводят в присутствии некоторого количества свободного азореагента в нескольких вариантах — макро (3 мл анализируемого раствора), микро (на пластинке, используют 30 мкл раствора пробы) и с использованием пятна (1,5 мкл раствора пробы).

В последнем варианте 5,0 мкл раствора реагента и 1,0 мкл воды помещают на тефлоновую пластинку, которую механически встряхивают. Реакцию проводят при одновременном добавлении 2,5 мкл 2%-ного раствора пероксимоносульфата калия (Оксон) и 1,5 мкл раствора пробы. Время исчезновения фиолетовой окраски комплекса кобальта (III) с реагентом наблюдают визуально по секундомеру. Во время определения поддерживают температуру постоянной (25° С). Метод использован для определения кобальта в моче.

Метод с использованием скорости реакции разработан с использованием реакции Ландольта, катализируемой некоторыми ионами и примененной для определения ванадия и молибдена [183, 184]. Реакции каталитического замещения применены для визуального определения общего содержания тяжелых металлов в пресной воде.

При проведении реакций в сорбционно-каталитическом варианте их характеристики часто заметно отличаются от характеристик тех же реакций в растворах. Это, например, имеет место при определении марганца на бумаге [186]. Марганец (II) проявляет каталитическое действие в реакции окисления 3,3′,5,5′-тетраметилбензидина (ТМБ) периодатом в водном растворе, а также на фильтровальной бумаге с привитыми к ней группировками диэтилентриаминтетраацетата (для концентрирования марганца) или без таких группировок. При использовании бумаг при равных концентрациях марганца достигается более высокая начальная скорость реакции. Разработана методика быстрого определения марганца с визуальным определением.

Подобные отличия наблюдались и в других реакциях. Например, при определении фосфорсодержащих пестицидов на пластинках для тонкослойной хроматографии [187], при определении меди (II) по ее каталитическому действию в реакции окисления гидрохинона пероксидом водорода (бумага по сравнению с раствором) [188], при определении кадмия с использованием бромбензтиазо, нековалентно связанного с силикагелем или бумагой [189].

Тест-методика определения меди (II) основана на каталитическом действии меди в реакции окисления ТМБ персульфатом аммония в присутствии γ-пиколина в качестве активатора [190]. О количестве меди судят, наблюдая визуально и сравнивая со шкалой имитаторов интенсивность зеленой окраски продукта реакции, реакцию проводят на бумаге либо на силикагеле силохром С-80. Нижняя граница определяемых содержаний меди — 0,1 мкг/л.

Другая, уже упоминавшаяся, методика [188] экспресс-определения меди основана на том, что медь (II) выступает в качестве катализатора в реакции окисления гидрохинона пероксидом водорода в присутствии 2,2′-дипиридила и динитрила малоновой кислоты. Последний реагирует с *п*-бензохиноном, образующимся в качестве промежуточного продукта, изменяя цвет продукта реакции из розового на оранжевый, серо-зеленый и сине-зеленый в зависимости от соотношения хинон — малононитрил, то есть в конечном счете — от количества меди. Реакцию проводят, пипетируя все компоненты на бумажный фильтр. Можно определять $1 \cdot 10^{-5}$–0,1 мкг меди в аликвотной части в 1 мкл.

Амины — моно-, ди- и тризамещенные пиридина, 2,2′-дипиридил — можно определить по их влиянию на каталитическое действие меди (II) в уже названной реакции окисления гидрохинона пероксидом водорода [191]. Реакцию выполняют в капельном варианте на пластинках Сорбфил, предел обнаружения аминов 10^{-6}–10^{-10} моль.

2.5. Иммунометоды

Несмотря на то, что иммунологические тест-методы чисто химическими не являются, а поэтому не служат предметом рассмотрения в этой книге, им необходимо уделить определенное внимание, поскольку они, несомненно, важное средство внелабораторного анализа. Иммунотесты уже в течение нескольких последних десятилетий широко используют в медицине, отчасти при оценке пищевых продуктов. В 90-х гг. они получили распространение при анализе объектов окружающей среды [192, 193]. На их основе созданы, продаются и используются разнообразные наборы для определения полиароматических углеводородов, полихлорбифенилов, пентахлорфенола, многочисленных пестицидов и других веществ в воде, пище, почвах.

Американское агентство по охране окружающей среды (US EPA) приняло к использованию ряд иммунотестов, в основном для on-site скрининга. Так, на основе иммуноферментного анализа (примеры использования этого метода приводились и выше) созданы и применяются

методы определения ВТХ (бензола, толуола, ксилола), полихлорбифенилов (PCB), полихлорфенолов (PCP), пестицидов в воде и почве, а также кокаина и героина. Методы весьма подходят для предварительной оценки образцов в тех случаях, когда речь идет об обнаружении и определении лишь небольшого числа компонентов. EIA тесты просты, экспрессны (минуты) и относительно недороги (хотя и дороже химических). Разрабатываются методы для большого числа отдельных токсичных органических веществ, причем эти методы часто обеспечивают очень низкий предел обнаружения.

К числу недостатков таких методов, по мнению специалистов EPA, относятся следующие. Методы требуют много времени, если нужно проанализировать большое число проб. Каждое определяемое вещество требует соответствующих реагентов и своей методики, что делает анализ на большое число компонентов длительным. Контроль качества анализов (QA/QC) во внелабораторных условиях обеспечить нелегко. Для ряда органических токсикантов тест-наборы трудно доступны или вообще отсутствуют.

Наиболее распространенным иммунометодом является твердофазный иммуноферментный — ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay).

Фирма «Мерк» разработала и выпускает иммунотесты на 2,4,6-тринитротолуол (The TNT Explosives Test), на ароматические углеводороды — бензол, толуол, этилбензол, ксилол (The BTEX-Test), на полиароматические углеводороды (The PAH-Test) и полихлорбифенилы (The PCP-Test). Все они предназначены для внелабораторного (on-site) тестирования и объединены в серии с торговым названием DTECH® Immunological Fields Tests.

Но чаще всего иммунотесты используют для определения пестицидов. Так, американская фирма Ohmicron разработала и продает большое число наборов (test kits), основанных на ELISA, для определения различных пестицидов (табл. 2.21). Эта фирма имеет тесты на пестициды, а также принятые EPA методы тестирования вредных промышленных веществ, таких, как PCBS, PCB, TNT и ароматические углеводороды нефти. Кажется, фирма имеет тест на PAH, специфичный для бенз(а)пирена и другие канцерогенные PAH.

Серия фирмы Millipore под названием EnviroGard Test Kits предназначена для скрининга вод, почв и пищевых продуктов на пестициды, промышленные загрязнители — более чем на 40 соединений, а также на углеводороды нефти в почве. Анализ проводится практически без пробоподготовки с минимальным использованием растворителей; не требуется специальной подготовки исполнителей. Тест-формы используются разные, в том числе пробирки и пластинки; в ряде случаев для регистрации сигнала используют минифотометр. Некоторые тесты этой серии

Таблица 2.21

Иммунотесты серии RaPID для определения пестицидов (продает фирма Baker)

Определяемое вещество	Диапазон определяемых концентраций, млрд$^{-1}$	Предел обнаружения, млрд$^{-1}$
2,4-Д	0,7–50	0,7
Алахлор	0,05–5	0,05
Алдикарб	0,25–100	0,25
Атразин	0,04–5	0,04
Атразин высокочувствительный	0,015–1	0,015
Беномил	0,1–5	0,1
BTEX	0,02–3	0,02
Каптан	0,01–3	0,01
Карбарил	0,25–5	0,25
Карбофуран	0,06–5	0,056
Канцерогенные ПАУ	0,2–10	0,2
Хлорпирифос	0,1–3	0,1
Хлорталонил	0,07–5	0,07
Циназин	0,04–3	0,035
Метолахлор	0,05–5	0,05
Метомил	0,45–15	0,45
ПАУ	0,7–50	0,7
Паракват	0,02–0,5	0,02
Полихлорбифенилы	0,1–5	0,1
Пентахлорфенол	0,06–10	0,06
Процимидон	0,8–100	0,8
Сайвекс	1,4–250	1,4
Тринитротолуол	0,07–5	0,07
Трихлорпиридинол	0,25–6	0,25
Трихлорпир	0,1–3	0,03

очень чувствительны; так, для пестицида 2,4-Д в воде предел обнаружения составил 0,1 млрд$^{-1}$, для дицианола — 0,002 млн$^{-1}$.

Компания EnSys Environmental Products Inc. разработала тесты системы, названной Penta R/Sc Test System, в частности для определения PCB. Сведения о наборах для тестирования можно взять из бюллетеней EPA: EPA/540/MR-95/514, EPA/540/MR-95/515, EPA/540/MR-95/517, EPA/540MR-95/518, EPA/540MR-95/521, EPA540/MR-95/528.

Большой набор иммуносредств для анализа объектов окружающей среды поставляет фирма Strategic Diagnostics Inc.: PCB 4020, PAH 4035, Carcinogenic PAH 4035, TPH 4030, PCP 4010, TNT 4050, TNT 8515, RDX 4051, RDX 8510, Toxaphene 4040, Chlordane 4041, DDT 4042, 2,4–D 4015.

В иммуноанализе часто используют портативные фотометры или рефлектометры для регистрации результатов анализа. Один из при-

боров [192] работает в режиме пропускания. Портативный фотометр-рефлектометр для количественной регистрации результатов иммуноферментного анализа предложен недавно [193]. Прибор функционирует в режимах поглощения и отражения и может быть использован в полевых условиях.

Более подробно возможности иммунометодов в тестировании изложены в работах [194–199].

Литература к главе 2

1. *Бишоп Э.* Индикаторы. Т. 1. М.: Мир, 1976. С. 19.
2. *Островская В. М., Фомин Н. А.* // Высокочистые вещества, 1987, № 4, 183.
3. *Иванов В. М., Морозко С. А., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1993, **48**, № 8, 1389.
4. *Иванов В. М., Ерохина Н. В., Фигуровская В. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1994, **35**, № 1, 65.
5. *Иванов В. М., Ерохина Н. В.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1994, **35**, № 3, 269.
6. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. М.: ИЛ, 1961.
7. *Назаренко В. А., Антонович В. П.* Триоксифлуороны. М.: Наука, 1973. 182 с.
8. *Пешкова В. М., Савостина В. М., Иванова Е. К.* Оксимы. М.: Наука, 1977. 236 с.
9. *Бырько В. М.* Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 342 с.
10. *Иванов В. М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. 230 с.
11. *Tong S., Lui F., Li K.* // J. Envizon Sci., 1989, **1**, № 1, 121.
12. *Иванов В. М., Сабри Массуд.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1993, **34**, № 6, 572.
13. *Морозко С. А., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 6, 631.
14. *Иванов В. М., Ершова Н. И.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1997, **38**, № 6, 396.
15. *Ershova N. I., Ivanov V. M.* // Anal. Chim. Acta, 1998, **364**, 235.
16. *Швоева О. П., Саввин С. Б., Трутнева Л. М.* // Журн. аналит. химии, 1990, **45**, № 3, 476.
17. *Yoshimura K., Toshimitsu Y., Ohashi Sh.* // Talanta, 1980, **27**, № 9, 693.
18. *Chwastowska J., Mozer E.* // Talanta, 1985, **32**, № 7, 574.
19. *Alfonso N. M., Lacomba N. E., Arpadjan S.* // Докл. Болг. АН, 1990, **43**, № 9, 53.
20. *Иванов В. М., Сабри Массуд.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1994, **35**, № 4, 350.
21. *Иванов В. М., Ершова Н. И.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1998, **39**, № 2, 101.
22. *Морозко С. А., Иванов В. М., Сабри Массуд.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1996, **37**, № 3, 253.

23. *Иванов В. М., Ершова Н. И.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1998, **39**, № 3, 170.
24. *Иванов В. М., Морозко С. А., Сабри Массуд.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, № 12, 1280.
25. *Иванов В. М., Кузнецова О. В.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, № 5, 498.
26. *Запорожец О. А., Гавер О. М., Сухан В. В.* // Успехи химии, 1997, **66**, № 7, 702.
27. *Кузнецова О. В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
28. *Иванов В. М., Ершова Н. И.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1999, **40**, № 1, 22.
29. *Кузнецова О. В., Иванов В. М., Казеннов Н. В.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1997, **38**, № 1, 53.
30. *Иванов В. М., Кузнецова О. В., Носова Н. А., Поленова Т. В.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1997, **38**, № 2, 85.
31. *Иванов В. М., Кочелаева Г. А.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 2001, **42**, № 1, 17.
32. *Иванов В. М., Кочелаева Г. А.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 2001, **42**, № 2, 103.
33. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, № 9, 902.
34. *Амелин В. Г., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, № 4, 411.
35. *Амелин В. Г.* Дис ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1998.
36. *Чернова Р. К., Штыков С. Н., Аграновская Л. А., Бубело В. Д.* АС СССР 1555667. БИ 1990, № 13.
37. *Панталер Р. П., Тимченко А. К., Авраменко Л. И., Бланк А. Б.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, № 4, 384.
38. *Иванов В. М., Ширинова А. Г.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1992, **33**, № 1, 63.
39. *Ширинова А. Г., Прохорова Г. В., Иванов В. М., Осипова Е. А.* // Журн. аналит. химии, 1993, **48**, № 1, 176.
40. *Ширинова А. Г., Родионова Т. В., Иванов В. М., Беклемишев М. К., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1993, **48**, № 1, 55.
41. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, № 3, 266.
42. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1996, **37**, № 3, 267.
43. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* Пат. РФ 2038579. БИ 1995, № 18.
44. *Pfeil E.* Ger. Pat. 1256445, 1968.
45. *Neisius K.* Ger. Pat. 1698247, 1980.
46. *Rosenthal P., Roesgen H.* Ger. Pat. 2362859, 1975.
47. *Островская В. М., Фомин Н. А.* Пат. РФ 2095779. БИ 1997, № 31.
48. *Островская В. М., Фомин Н. А., Аксенова М. С., Казакова Т. С., Попова Т. Д., Прищеп Е. Т.* АС СССР 1651204. БИ 1991, № 19.
49. *Yu. A. Zolotov.* // Annali di Chimica (Roma), 1997, **87**, 285.
50. *Ostrowskaya V. M.* // Fresenius J. Anal. Chem., 1998, **361**, 303.
51. *Островская В. М., Иванов О. В.* // Высокочистые вещества, 1987, № 4, 178.

52. *Островская В. М.* Реактивные индикаторные средства для многоэлементного тестирования. М.: 1-я Образцовая типография, 1992. 35 с.
53. *Островская В. М.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 9, 987.
54. *Островская В. М., Аксенова М. С., Медведева Р. Л.* // Журн. аналит. химии, 1987, **42**, № 12, 2197.
55. *Ostrowskaya V. M., Zolotov Yu. A., Morosanova E. I., Marchenko D. Yu.* // Fresenius J. Anal. Chem., 1998, **361**, 300.
56. *Амелин В. Г., Колодкин И. С.* Орг. реагенты в аналит. химии. Тез. докл. VII Всерос. конф. Саратов, 1999.
57. *Линь Янь, Деревицкая В. А., Рогозин З. А.* // Высокомол. соед., 1959, **1**, № 1, 157.
58. *Рогозин З. А., Гальбрайх Л. С.* Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия, 1979. 208 с.
59. *Островская В. М.* // Журн. аналит. химии, 1977, **32**, № 9, 1820.
60. *Horiguchi Sh., Nakamura M.* Jap. Pat. 73–02930, 1973.
61. *Tanaka H., Sigiyama K., Nakaya T., Imoto M.* // Macromol. Chem., 1974, **175**, № 6, 1855.
62. *Dmitrienko S. G., Kosyreva O. A., Runov V. K., Zolotov Yu. A.* // Mendeleev Comm., 1991, № 2, 75.
63. *Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А., Косырева О. А., Рунов В. К., Фролова Е. С.* Пат. РФ 1803839. БИ 1993, № 11.
64. *Дмитриенко С. Г., Логинова Е. М., Рунов В. К., Фролова Е. С.* Пат. РФ 1803837. БИ 1993, № 11.
65. *Дмитриенко С. Г., Логинова Е. М., Рунов В. К.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, № 4, 420.
66. *Логинова Е. М., Дмитриенко С. Г., Рунов В. К., Иорданиди Т. Г., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, № 4, 423.
67. *Дмитриенко С. Г., Пяткова Л. Н., Бахаева Л. П., Рунов В. К., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 5, 493.
68. *Дмитриенко С. Г., Пяткова Л. Н., Рунов В. К.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 6, 600.
69. *Dmitrienko S. G., Myshak E. N., Runov V. K., Zolotov Yu. A.* // Chem. analit. (Warsaw), 1995, **40**, № 3, 291.
70. *Hamza A. G., Farag A. B., Al-Herthani A.* // Microchem. J., 1985, **32**, № 1, 13.
71. *Farag A. B., Hassouna M. E., Abdel-Rahman M. H.* // Bull. Soc. Chim. Belg., 1987, **96**, № 2, 147.
72. *Золотов Ю. А.* // Химич. промышл., 1997, № 6, 48.
73. *Назаренко В. А., Грабовская Ж. Н., Цыганкова С. В., Бельтюкова С. В.* // Журн. аналит. химии, 1993, **48**, № 1, 61.
74. *Fujimoto M.* // Chemist-Analyst, 1966, **49**, 4.
75. *Самуэльсон О.* Ионообменные разделения в аналитической химии. М.: Химия, 1966. 401 с.
76. *Риман В., Уолтон Г.* Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973, 113.

77. *Лобанов Ф. И., Нуртаева Г. К., Макаров Н. В.* // Успехи химии, 1979, **43**, № 8, 1453.
78. *Трутнева Л. М., Швоева О. П., Саввин С. Б.* // Журн. аналит. химии, 1989, **44**, № 10, 1804.
79. *Саввин С. Б., Трутнева Л. М., Швоева О. П., Эффендиева К. А.* // Журн. аналит. химии, 1991, **46**, № 4, 709.
80. *Швоева О. П., Трутнева Л. М., Лихонина Е. А., Саввин С. Б.* // Журн. аналит. химии, 1991, **46**, № 12, 1301.
81. *Швоева О. П., Трутнева Л. М., Саввин С. Б.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, № 6, 574.
82. *Саввин С. Б., Швоева О. П., Дедкова В. П., Рудаков С. В., Михайлова А. В.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 3, 308.
83. *Dedkova V. P., Shvoeva O. P.* Intern. Congr. on Anal. Chem., Abstracts. Moscow, 1997, **2**, K-13.
84. *Кушнер М. М., Классовская Н. А., Земский Б. П.* АС СССР 1698756. БИ 1989, № 46.
85. Process. Eng. (Austral.), 1993, **21**, № 8, 20. РЖХим. 1994, 19И284.
86. *Балекаев А. Г., Балаян М. А.* АС СССР 1797054. БИ 1993, № 7.
87. *Балаян М. А., Балекаев А. Г.* АС СССР 1817022. БИ 1993, № 7.
88. *Николаева Л. М., Путилов В. Г., Заичкина О. М.* АС СССР 1673958. БИ 1991, № 32.
89. *Kobayasi I., Takeno H.* // Kogyo Josui. 1965, № 85, 36.
90. *Максимова И. М., Моросанова Е. И., Кухто А. А., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, № 11, 1210.
91. *Моросанова Е. И., Плетнев И. В., Соловьев В. Ю., Семенова Н. В., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии. 1994, **49**, № 7, 676.
92. *Сухан В. В., Наджафова О. Ю., Запорожец О. А., Савранский Л. И.* // Химия и технология воды, 1994, **16**, № 2, 139.
93. *Beil W., Hoeppener A., Wolf J. H., Beil C. H.* Pat. BRD 1961811, 1971.
94. *Морозко С. А., Иванов В. М.* Журн. аналит. химии, 1997, **52**, № 8, 858.
95. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
96. *Иванов В. М., Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В., Нестеренко П. Н.* Определение малых концентраций элементов. М.: Наука, 1986, 107.
97. *Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В., Иванов В. М., Фигуровская В. Н.* // Журн. ВХО им. Менделеева Д. И., 1979, **24**, № 3, 294.
98. *Кудрявцев Г. В., Иванов В. М., Лисичкин Г. В.* // Докл. АН СССР, 1980, **250**, № 3, 635.
99. *Рудометкина Т. Ф., Иванов В. М., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.* // Журн. аналит. химии, 1982, **37**, № 12, 2207.
100. *Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 1983, **38**, № 1, 22.
101. *Иванов В. М., Горбунова Г. Н., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.* // Журн. аналит. химии, 1984, **39**, № 3, 504.

3 Зак. 35

102. *Нестеренко П. Н., Иванов В. М., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.* // Журн. аналит. химии, 1984, **39**, № 3, 456.
103. *Алимарин И. П., Нестеренко П. Н., Иванов В. М.* // Докл. АН СССР, 1983, **271**, № 3, 627.
104. *Рудометкина Т. Ф., Чертенко Е. П., Иванов В. М., Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В.* // Журн. аналит. химии, 1985, **40**, № 2, 292.
105. *Рудометкина Т. Ф., Пергунова Н. В., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 1985, **40**, № 6, 1039.
106. *Pollakowski G., Keiler J.-A.* Ger. Dem. Pat. 205010, 1983.
107. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1998, **53,** № 8, 868.
108. *Sloan P. J., Beevers G., Baxter F. E.* // Clin. Chem., 1984, **30**, № 10, 1705.
109. *Амелин В. Г.* Пат. РФ 2093823. БИ 1997, № 29.
110. *Саввин С. Б., Трутнева Л. М., Швоева О. П.* // Журн. аналит. химии, 1993, **48**, № 3, 502.
111. *Дедкова В. П., Швоева О. П., Саввин С. Б.* // Заводск. лаборатория, 1998, **64**, № 12, 7.
112. *Дедкова В. П., Швоева О. П., Саввин С. Б.* // Заводск. лаборатория, 1998, **64**, № 3, 11.
113. *Волынец М. П., Гурьева Р. Ф., Дуброва Т. В.* // Журн. аналит. химии, 1991, **46**, № 8, 1595.
114. *Зельцер Л. Е., Быченко А. В.* // Журн. аналит. химии, 1993, **48**, № 10, 1659.
115. *Иванов В. М., Рыбаков А. В., Фигуровская В. Н., Прохорова Г. В., Кочелаева Г. А.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1998, **39**, № 4, 258.
116. *Иванов В. М., Ершова Н. И., Фигуровская В. Н.* // Журн. аналит. химии, 1999, **54**, № 11, 1153.
117. *Ershova N. I., Ivanov V. M.* // Anal. Chim. Acta, 2000, **408**, 145.
118. *Барбалат Ю. А., Иванов В. М.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1996, **37**, № 1, 48.
119. *Барбалат Ю. А., Иванов В. М., Поленова Т. В., Федорова Н. В.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1998, **39**, № 3, 174.
120. *Морозко С. А., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, № 6, 629.
121. *Иванов В. М., Морозко С. А.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 10, 1083.
122. *Тананаев Н. А.* Капельный метод. М.—Л.: Госхимиздат, 1954. 271 с.
123. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1998, **53**, № 9, 958.
124. *Andersen H. P.* Pat. USA 3511608, 1970.
125. *Blake K. A., Christner J. E., Lucchese L. J.* PCT (WO), 92/17768, 1992.
126. *Мацумато Хидэдзи.* Пат. Яп. 48–14273, 1973.
127. *Островская В. М.* Пат. РФ 200486. БИ 1994, № 5.
128. *Марченко Д. Ю., Морозкин И. А., Моросанова Е. И., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, № 12, 1292.
129. *Марченко Д. Ю., Моросанова Е. И., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, № 12, 1289.
130. *Моросанова Е. И., Великородный А. А., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* Пат. РФ 2139243. БИ 1999, № 28.

131. *Моросанова Е. И., Великородный А. А., Золотов Ю. А.* Пат. РФ 2139244. БИ 1999, № 28.
132. *Моросанова Е. И., Великородный А. А., Золотов Ю. А., Скорняков В. И.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, № 12, 1265.
133. *Мясоедова Г. В., Саввин С. Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984.
134. *Никольская Е. Б., Евтюгин Г. А., Шеховцова Т. Н.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, № 5, 452.
135. *Шеховцова Т. Н., Чернецкая С. В., Никольская Е. Б., Долманова И. Ф.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, № 8, 862.
136. *Шеховцова Т. Н., Чернецкая С. В., Белкова Н. В., Долманова И. Ф.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, № 5, 538.
137. *Филиппов А. П., Мельник И. К., Яцимирский К. Б., Комиссаренко В. П., Ефимов А. С.* АС СССР 1155944. БИ 1985, № 18.
138. *Филиппов А. П., Мельник И. К., Ефимов А. С., Яцимирский К. Б., Комиссаренко В. П., Синявская О. И.* АС СССР 1269021. БИ 1986. № 41.
139. *Танака Н.* Jap. Pat. 05–03799, 1993.
140. *Zuk R. F., Ginsberg V. K., Houts T., Rabbie J., Merrick H., Ullman E. F., Fischer M. M., Sizto C. C., Stiso S. N., Litman D. F.* // Clin. Chem. 1985, **31**, 1144.
141. *Arai F., Yazawa K., Takeuchi H., Kitajima M.* US Pat. 4783315, 1988.
142. *Stec H., Ciba J., Gregorowicz Z.* Pol. Pat. 101167, 1979.
143. *Barham D., Trinder P.* // Analyst, 1972, **97**, 142.
144. *M. Mueller-Frohne, Aumann J., Neumann B., Ullman H., Kies J., Mueller A., Scholz M.* Ger. Dem. Pat. 237678, 1986.
145. *Ito H.* Jap. Pat. 05–223812, 1993.
146. *White W.* Eur. Pat. 25227, 1981.
147. *Gronberg A. M.* Ger. Pat. 2727347, 1977.
148. *Marek M., Pavliček Z., Doležal B.* Czech. Pat. 261636, 1984.
149. *Barzana E., Klibanov A. M., Karel M.* // Anal. Biochem., 1989, **182**, № 1, 109.
150. *Kamiyama M., Kawakatsu S., Akashi T., Okaniwa K.* Jap. Pat. 01–289495, 1989.
151. *Bauers R., Magers T. A.* Eur. Pat. 164008, 1985.
152. *Watanabe M., Suzuki T., Kagenama M.* Jap. Pat. 60–172298, 1985.
153. *Долманова И. Ф., Никольская Е. Б., Шеховцова Т. Н., Чернецкая С. В.* Пат. РФ 2013770. БИ 1994, № 40.
154. *Shekhovtsova T., Veselova I.* // Intern. Gongr. on Anal. Chem., Moscow, 1997, P-18.
155. *Noble D.* // Anal. Chem., 1993, **65**, № 23, 1037A.
156. *Мугинова С. В., Аковбян Н. А., Шеховцова Т. Н.* // Журн. аналит. химии, 1999, **54**, № 6, 645.
157. *Shekhovtsova T. N., Muginova S. V., Bagirova N. A.* // Anal. Chim. Acta, 1997, **344**, 145.
158. *Shekhovtsova T. N., Muginova S. V., Bagirova N. A.* // Mendeleev. Comm., 1997, 119.
159. *Veselova I. A., Shekhovtsova T. N.* // Mendeleev Comm., 1999, 248.
160. *Svoboda V., Hrboticka E., Sedlinska B.* Czech. Pat. 260408, 1989.

161. *Macho K. H., Hugerberg K. D.* Pat. USA, 5096836, 1990.
162. Miles Laboratories. Pat. USA, 3395089, 1968.
163. *Kallies K. H.* Ger. Pat. 2843485, 1979.
164. *Никольская Е. Б., Евтюгин Г. А., Святковский А. В.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, № 4, 374.
165. *Вашкевич О. В., Устинова А. Н.* Пат. РФ 1709824. БИ 1995, № 29.
166. *Буданцев А. Ю., Литвинова Е. Г., Ковалева М. А.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, № 5, 539.
167. *Mizgunova V. M., Zolotova G. A., Dolmanova I. F.* // Analyst, 1996, **121**, 431.
168. *Shekhovtsova T. N., Chernetskaya S. V.* // Anal. Lett., 1994, **27**, 2864.
169. *N. V. Gist-Brocades.* Ger. Pat. 2831083, 1979.
170. *Башкебир О. В., Устинова А. И.* Пат. РФ 1709824. БИ 1995, № 29.
171. *Kamiyama M.* Jap. Pat. 63–137697, 1988.
172. *Watanabe M., Suzuki T., Kagenama M.* Jap. Pat. 60–196198, 1985.
173. *Watanabe M., Suzuki T., Kagenama M.* Jap. Pat. 60–188097, 1985.
174. Иммуноферментный анализ / Под ред. Т. Т. Нго, Г. Ленхоффа. М.: Мир, 1988. 444 с.
175. Иммунологические методы / Под ред. Г. Фримеля. М.: Медицина, 1987. 427 с.
176. *Greenquist A. C., Walter B., Li T.* // Clinical Chem., 1981, **27**, 1616.
177. *Rupchock P. A., Pendergrass J. H.* // Clinical Chem., 1981, **27**, 1499.
178. *Litman D. J., Lee R. H., Jeong H. J.* // Clinical Chem., 1983, **29**, 1598.
179. *Glad C., Grubb A. O.* // Anal. Biochem., 1979, **85**, 180.
180. *Litman D. J., Hanlon T. M., Ullman E. F.* // Anal. Biochem., 1980, **86**, 223.
181. *Zuk R. F., Ginsberg V. K., Houts T.* // Clinical Chem., 1985, **31**, 1144.
182. *Endo M., Abe Sh., Deguchi Yu., Yotsuyanagi T.* // Talanta, 1998, **47**, 349.
183. *Cai Qihua, Gu Bo, Zhang Yuyong.* // Talanta, 1989, **36**, 665.
184. *Kawakubo S., Ogihara K., Iwatsuki M.* // Bunseki Kagaku, 1966, **45**, 965.
185. *Abe Sh., Kanno A., Hasegawa K., Endo M.* // Int. J. Environ. Anal. Chem., 1990, **42**, 45.
186. *Beklemishev M. K., Stoyan T. A., Dolmanova I. F.* // Analyst, 1997, **122**, 1161.
187. *Кананадзе А. Л., Беклемишев М. К., Долманова И. Ф.* // Журн. аналит. химии, 1999, **54**, № 11, 1182.
188. *Петрова Ю. Ю., Беклемишев М. К., Бажанова Н. А., Дружинин А. А., Долманова И. Ф.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, № 3, 318.
189. *Beklemishev M. K., Stoyan T. A., Dolmanova I. F.* // Fresenius J. Anal. Chem., 2000, **367**, 17.
190. *Beklemishev M. K., Petrova Yu. Yu., Dolmanova I. F.* // Analyst, 1999, **124**, 1523.
191. *Петрова Ю. Ю.* Дис ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
192. *Bordier C., Ryter P.* // Anal. Biochem., 1986, **152**, № 1, 113.
193. *Шишкин Ю. Л., Жердяев А. В., Дзантиев Б. Б., Золотов Ю. А.* // Прикл. биохимия и микробиол., 2000, № 4, 497.
194. Immunoassay / Ed. by E. P. Diamandis, Th. K. Christopoulos. New York: Academic Press, 1996. 553 pp.

195. *Niessner R.* // Anal. Methods and Instrumentation, 1993, **1**, № 3, 134.
196. *Carter K. R.* //Amer. Env. Lab., 1992, № 2, 39.
197. *Marsden P.* // Env. Testing and Analysis. Jan.–Feb., 1995, 58, 60, 61, 85, 86.
198. *Hammock B. D., Mumma R. O.* Pesticide Analysis Methodology / Ed. by J. Harvey, G. Zweig, Washington: ACS Symposium Series, 1980, № 136, 321.
199. A Users Guide to Environmental Immunoassay Analysis / Ed. by J. Van Emon. Washington: ACS Symposium Series, 1994, № 442.

Глава 3

Средства и приемы анализа жидких сред

Основными средствами тестирования воды, водных растворов и других жидких средств являются бумажные индикаторные полоски, индикаторные трубки, таблетки и простейшие устройства для титрования. Однако известны и другие средства. Применяемые процедуры зависят, естественно, от типа средств.

3.1. Бумажные полоски и их аналоги

Разнообразием способов изготовления тест-устройств и определения концентрации с их помощью отличаются тест-системы, в которых аналитический реагент иммобилизован на твердых носителях, особенно на целлюлозных бумагах. Содержание компонентов определяют по тону или интенсивности окраски, возникающей после контакта носителя с исследуемой жидкостью, путем сравнивания ее с цветной шкалой, либо по площади окрашенной или обесцвеченной зон индикаторных бумаг.

3.1.1. Индикаторные бумаги для погружения в жидкость

Самый простой способ определения концентрации с использованием индикаторных бумаг был реализован впервые при определении кислотности в 1767 г. Льюисом, который использовал толстую писчую бумагу, пропитанную лакмусом [1]. По сей день индикаторная бумага выпускается в виде рулонов или полосок индикаторной ленты. Определение pH проводят опусканием в исследуемую жидкость бумаги и сравнением полученной окраски со стандартной цветовой шкалой (pH indicator paper, E. Merck; PEHANON®, Marcherey-Nagel). Иногда на бумагу наносят раздельно по два или три индикатора (DUAL-TINT®, J. T. Baker; DUOTEST®, TRITEST, Marcherey-Nagel). Недостатком такого способа использования индикаторных бумаг является то, что здесь не исключается попадание на пальцы рук экспериментатора индикаторов с бумаги и, с другой стороны, не исключается загрязнение индикаторных бумаг руками.

Чтобы исключить эти недостатки, квадратные кусочки индикаторной бумаги приклеивают на концах полимерных полосок-держателей в один, два или несколько рядов [2–5] (рис. 3.1). Определение концентрации в этом случае удобнее, и к тому же индикаторная бумага

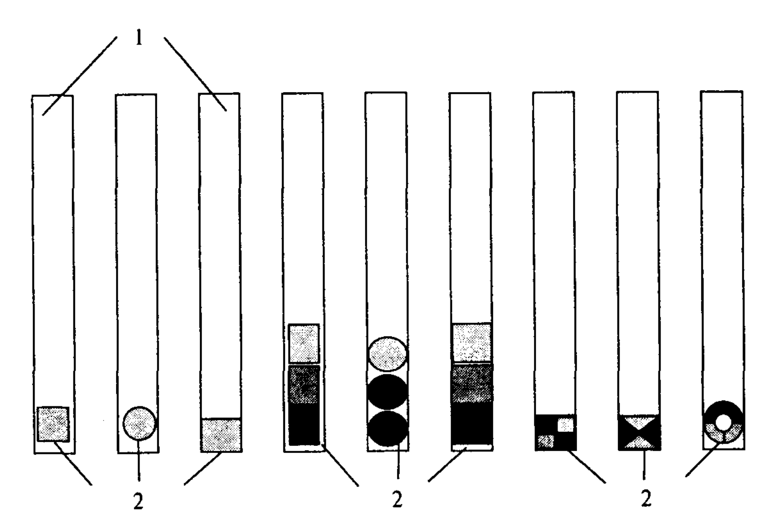


Рис. 3.1. Схема расположения индикаторных бумаг на полимерных держателях 1 — полимерный держатель, 2 — индикаторная бумага

впитывает фиксированный объем исследуемой жидкости, что обеспечивает более стабильные результаты анализа. На полимерном держателе могут располагаться квадратики индикаторного носителя (обычно 3–4), пропитанные различными реагентами и дающими с определяемым компонентом соединения различных окрасок [6–8]. Точность определения концентрации здесь выше, так как сравниваются интенсивности окраски нескольких индикаторных зон. Аналогичным образом можно определить одновременно несколько компонентов на одном держателе.

Чтобы обеспечить отбор определенного количества испытуемого раствора, равномерное проникновение и задержку этого раствора на реактивной бумажной зоне, квадратные кусочки бумаги могут быть заклеены на конце пластмассовой полоски бесцветной сетчатой пленкой [9, 10].

Если для обнаружения веществ используется несколько реагентов и их невозможно одновременно нанести на один носитель (предотвращение реакций между ними, разграничение стадий реакций), используют многослойные реактивные бумаги [11–15]. Составная тест-система состоит по крайней мере из двух слоев бумаги. Капля исследуемого раствора, содержащего определяемый компонент, проходит через первый слой, компонент при этом превращается в бесцветное вещество, затем при прохождении капли через второй слой образует окрашенное соединение. Окраску бумаги обычно наблюдают со стороны, противоположной той, на которую помещали каплю исследуемого раствора. Между бумагами может находиться и порошок реагента.

Таблица 3.1

Тест-полосы Merckoquant® (E. Merck) для анализа жидких сред [16]

Определяемый компонент	Реагент	Диапазон определяемых содержаний, мг/л
Al(III)	Алюминон	10–250
NH_4^+	Реактив Несслера	10–400
As(III, V)	$HgBr_2$ (для AsH_3)	0,1–3
Аскорбиновая кислота	Молибдофосфорная кислота	50–2000
Ca(II)	Глиоксальбис(2-гидроксианил)	10–100
Cl^-	Ag_2CrO_4	500–3000
Cl_2	Барбитуровая кислота	4–120
CrO_4^{2-}	Дифенилкарбазид	3–100
Co(II)	NaSCN	10–1000
Cu(II)	4,4′-Дикарбокси-2,2′-дихинолил	10–1000
CN^-	Барбитуровая кислота	1–100
Ag(I)	CdS	0,5–10
Формальдегид	4-Амино-3-гидразино-5-меркапто-1,2,3-триазол	10–100
Fe(II)	2,2′-Дипиридил	3–500
Pb(II)	Родизоновая кислота	20–500
Mn(II)	Окисление до MnO_2 органическим индикатором	2–100
Mo(VI)	Толуол-3,4-дитиол	5–250
Ni(II)	Диметилглиоксим	10–500
NO_3^-	N-(1-Нафтил)этилендиамин, сульфаниловая кислота, кадмий	10–500
NO_2^-	N-(1-Нафтил)этилендиамин, сульфаниловая кислота	0,1–3
H_2O_2	Пероксидаза хрена и органический индикатор	100–1000
PO_4^{3-}	Молибдат аммония с восстановителем	10–500
K(I)	Дипикриламин	250–1500
SO_4^{2-}	Комплекс бария с тороном	200–1800
Zn(II)	Дитизон	10–250
Общая жесткость	ЭДТА, Эриохромовый черный Т	4–25 °d

Фирмой «Мерк» выпускается множество тест-полос для анализа жидкостей, например серии Merckoquant (табл. 3.1).

По интенсивности окраски реакционной зоны (обычно диаметр ее не превышает 6 мм) судят о концентрации компонента. При этом происходит концентрирование продукта реакции на бумаге и чувствительность определения значительно увеличивается — обычно в 100–1000 раз

Таблица 3.2

Характеристика тест-систем для определения концентрации по интенсивности окраски реактивных бумаг после пропускания через них 20 мл исследуемой пробы [25, 27]

Определяемый ион	$pH_{опт}$	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Цветовые переходы
Ag(I)	0,5	0,05–10	Желтый — голубой
Cd(II)	6–7	0,003–1	Желто-оранжевый — коричневый
Co(II)	5–6	0,01–1	Темно-желтый — черный
Cu(II)	3–5	0,001–1	Желтый — фиолетовый
Fe(II, III)	2,5–3	0,01–2	Желтый — серо-зеленый
Hg(II)	2–5	0,05–2	Желтый — красный
Pd(II)	1,5–2,5	0,01–5	Оранжевый — темно-зеленый
Zn(II)	8–9	0,001–1	Оранжевый — красный
Bi(III)	1–2	0,01–0,2	Желтый — зеленый
In(III)	1–2	0,01–0,2	Желтый — сине-зеленый

по сравнению с описанными выше способами. При этом используют бумаги с ковалентно закрепленными на целлюлозе реагентами (формазаны и гидразоны), которые не вымываются с нее при пропускании 20–40 мл пробы (табл. 3.2).

Предложены индикаторные бумаги, содержащие на одной пластинке ряд зон с последовательно изменяющимися концентрациями реагента [17–20]. Цвет реагента изменяется только после определенного превышения концентрации определяемого вещества. Так, на целлюлозную подложку из 12 секторов наносится в каждый сектор разное количество реагента [19]. В центральную часть, в виде круга, реагент не наносится, сюда вводится раствор пробы. Проба диффундирует по бумаге в зону секторов с нарастанием интенсивности окраски по отдельным секторам в зависимости от количества реагента. Зная номер сектора, с которого прекращается нарастание (содержание реагента), можно оценить концентрацию компонента в пробе.

Чтобы предотвратить окисление реагента кислородом воздуха и загрязнения из окружающей среды, используют индикаторные бумаги, заклеенные в полимерную пленку или фольгу [15, 21–23]. Такие тест-полосы раскрываются в определенном месте для контакта поверхности, пропитанной реагентами, с испытуемым раствором.

Более сложное устройство для анализа жидких проб представляет собой бумагу, заклеенную между двумя слоями полимерного материала [24]. На пластинке имеется окно для закапывания анализируемой пробы и емкость с раствором соответствующего реагента. В окно вносится определенный объем жидкости, который быстро впитывается слоем бумаги, затем при механическом воздействии снаружи на емкость с реагентами разрушаются внутренние стенки и раствор реагента вносится в слой бумаги. Анализируемая жидкость и раствор реагента, постепенно перемешиваясь, диффундируют к дальнему краю пластины, в котором находится оптическое окно. Интенсивность характерной окраски, образующейся по окончании взаимодействия между анализируемым веществом и реагентом, является мерой концентрации.

3.1.2. Концентрирование продуктов реакции

Предложены реактивные бумаги [25–27] и концентрирующие устройства [28–30] для пропускания через реактивную бумагу определенного объема исследуемой жидкости (рис. 3.2).

Работа с концентрирующим устройством осуществляется следующим образом. При вращении в корпусе 1 вставки 2 открывается щель в окне 3 между коническими расширениями 4 и 5 внутренних каналов, в которую вводят полоску индикаторной бумаги до упора к фиксатору 6 и зажимают ее обратным вращением вставки 2. При наличии взвешенных частиц в пробе в приспособление 7 вкладывают фильтр и зажимают его воронкой 8. Раствор пробы засасывают через реакционную зону индикаторной бумаги в камеру шприца.

Предложено и более простое устройство для концентрирования на индикаторной бумаге [31]. Оно состоит из двух деталей, выполненных

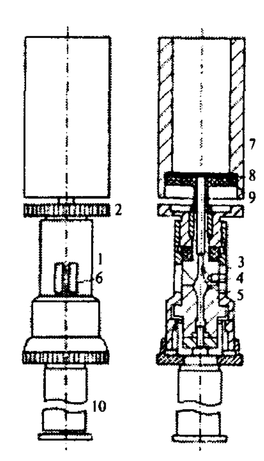


Рис. 3.2. Устройство для концентрирования продуктов реакции на индикаторной бумаге.
1 — корпус, 2 — вращающаяся вставка, 3 — окно в стенке корпуса, 4 — коническое расширение канала центрального штока, 5 — коническое расширение канала втулки, 6 — фиксатор в отверстии и нише корпуса напротив окна, 7 — разъемное приспособление для фильтрования, 8 — воронка, 9 — фильтр, 10 — контрольная камера шприца [28]

в виде полых усеченных круговых конусов (рис. 3.3). Усеченный конус 1 имеет меньший диаметр и входит в конус 2 на 3–5 мм, если их вставлять основаниями конусов. Индикаторная бумага, при надевании конуса большего диаметра на меньший их основаниями, закрепляется между ними. Внутренний диаметр основания малого конуса 2–7 мм, большего — 4–9 мм. Внутренний диаметр вершин усеченных конусов 0,5–1 мм. Длина обоих конусов может быть 4–6 см и особой роли не играет.

Это устройство может быть присоединено к прокачивающему устройству, например одноразовому шприцу, без дополнительных приспособлений путем введения в отверстие 3 круговыми вращениями одной из вершин конусов. Скорость пропускания жидкости можно контролировать числом капель, вытекающих из тест-устройства. Если менять индикаторную бумагу, тест-устройство можно использовать неограниченное число раз.

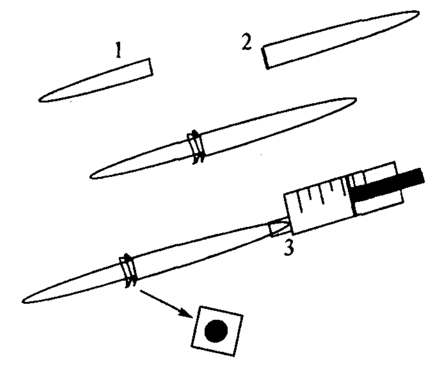


Рис. 3.3. Тест-устройство В. Г. Амелина [31]

Предложен также более простой способ изготовления индикаторных бумаг, применяемых с использованием данного устройства [32–37]. Используются малорастворимые реагенты или комплексы, осажденные на бумаге и способные обмениваться на ионы при пропускании через них анализируемой жидкости. Например, при определении меди (II) использована бумага, импрегнированная малорастворимым бесцветным диэтилдитиокарбаминатом (ДДТК) цинка. При пропускании с использованием концентрирующего устройства через такую бумагу 20 мл исследуемого раствора, содержащего медь (II), образуется комплекс $Cu(ДДТК)_2$ коричневого цвета. В табл. 3.3 представлены характеристики тест-систем для определения концентрации с использованием данного устройства [32–37].

На первой бумажной полосе 4 моля железа (II) вытесняют 6 молей меди (II) и бумага приобретает синюю окраску. Вытесненная медь попадает на вторую бумагу, пропитанную $Zn(ДДТК)_2$, и появляется коричневая окраска $Cu(ДДТК)_2$. Определение можно проводить по интенсивности окраски как первой, так и второй индикаторных бумаг, при этом повышается объективность оценки концентрации и в некоторых случаях в 2–3 раза снижается нижняя граница определяемых содержаний (табл. 3.4) [35].

Концентрирующие устройства и составные индикаторные бумаги позволяют применять «вытеснительные» и «усилительные» реакции.

Таблица 3.3

Характеристика тест-систем для определения концентрации по интенсивности окраски реактивных бумаг после пропускания через них 20 мл исследуемой пробы

Определяемый компонент	Реагент	$pH_{опт}$	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	s_r ($n = 5$)	Максимум спектра диффузного отражения бумаги, нм	
					в отсутствие определяемого иона	в присутствии определяемого иона
Al	ТАП–ЦП	3–5	0,01–0,5	0,4–0,2	430	560
Ti(IV)	ФФ–ЦП	3–5	0,001–0,1	0,4–0,3	420	580, 600
Mo(VI)	То же	3–5	0,01–1	0,5–0,2	420	560
W(VI)	»	3–5	0,01–1	0,5–0,2	420	550
V(V)	ТАП–ЦП	3–5	0,01–2	0,4–0,3	430	570
Fe(II, III)	$Cu_2[Fe(CN)_6]$ $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$	1–3	0,01–1	0,4–0,2	440	670
Ag	Cu–ДТЗ	1–7	0,01–1	0,5–0,3	450	480, 630
Cd	Zn–ДТЗ	3–7	0,005–1	0,5–0,3	530	440
Cu(II)	$Pb(ДДТК)_2$	1–14	0,001–0,1	0,3–0,2	—	460, 580
Zn	Cr, Mn–ДТЗ	4–8	0,01–1	0,4–0,2	450	530
Pb(II)	ZnS	0,1 M NaOH	0,01–1	0,5–0,3	—	460, 630
Hg(II)	Cu–ДТЗ	0,5–2	0,005–1	0,5–0,3	450	520
HS^-	AgI	4–6	0,01–1	0,3–0,2	—	470, 640
NO_3^-	Целлюлоза с химически иммобилизованным 1-нафтиламином, анастезин, цинк	0,5–1	0,1–10	0,4–0,3	—	530
NO_2^-	Целлюлоза с химически иммобилизованным 1-нафтиламином, анестезин	0,5	0,01–1	0,4–0,3	—	530
H_2O_2	Пероксидаза хрена, 4-хлор-1-нафтол	5–8	0,01–1	0,4–0,3	—	580
Общая жесткость	Эриохромовый черный Т, комплексонат магния	9–12	0,01–5 мМ	0,4–0,3	680	550

ТАП — тиазолилазопирокатехин, ФФ — фенилфлуорон, ЦП — цетилпиридиний, ДТЗ — дитизон.

Таблица 3.4

Примеры использования «вытеснительных (усилительных)» реакций в тест-методах

Определяемый ион	Способ определения*	Реагент на полосах 1 и 2	$c_{мин}$ мг/л	s_r ($n = 5$)
Fe(III)	А	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	0,01	0,4
	Б	$1–Cu_2[Fe(CN)_6]$ $2-Zn(ДДТК)_2$	0,003	0,3
Hg(II)	А	$Cu(ДДТК)_2$	0,005	0,5
	Б	$1-Cu(ДДТК)_2$ $2-Pb(ДДТК)_2$	0,005	0,2
Hg(II)	А	ZnS	0,01	0,4
	Б	1-ZnS $2–Mn(ДТЗ)_2$	0,005	0,3

*А — на одной полосе; Б — двухслойная полоса

С этой целью можно использовать многослойные реактивные бумаги. Например, определение железа по вытесненной меди основано на реакциях:

$$3Cu_2[Fe(CN)_6] + 4Fe^{3+} \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 6Cu^{2+}$$
$$Cu^{2+} + Zn(ДДТК)_2 \longrightarrow Cu(ДДТК)_2 + Zn^{2+}$$

3.1.3. Приемы бумажной хроматографии

Зависимость площади окрашенного пятна от концентрации используют в бумажной хроматографии [38]. Мори [39] придал хроматограмме такую форму, чтобы пятно определяемого вещества приходилось на суженный участок бумаги («количественный мостик»), и в этом месте измеряют длину пятна. Эти же принципы использованы и в тест-методах. В отличие от бумажной или тонкослойной хроматографии, где проба наносится на носитель и последний одним концом опускается в подвижную фазу (обычно смеси органических растворителей), в тест-методах *используют носители, содержащие реагенты, а в качестве подвижной фазы используется анализируемая жидкость.* Место контакта жидкости и реагентной бумаги ограничивают прозрачной полимерной пленкой. В ряде тест-методов [15, 34, 40–43] использован принцип осадочной хроматографии на бумаге [44]. При поднятии исследуемой жидкости за счет капиллярных сил по индикаторной бумаге, заклеенной в полимерную пленку, определяемый компонент образует малорастворимое соединение с реактивом, нанесенным на бумагу, и остается в месте его образования. При этом на тест-полосе образуется окрашенная или обесцвеченная зона,

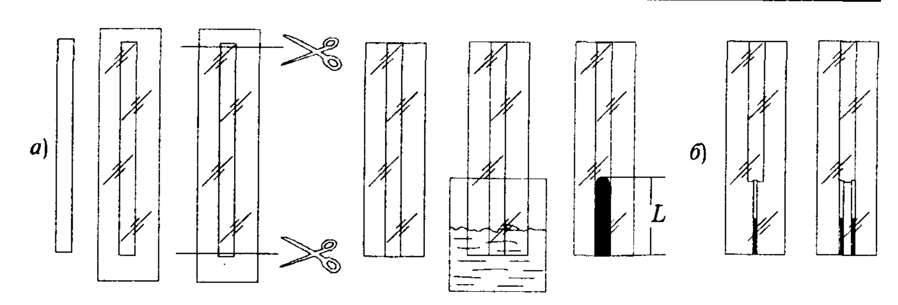


Рис. 3.4. Способ изготовления и применения тест-полос (*а*), фигурных тест-полос (*б*)

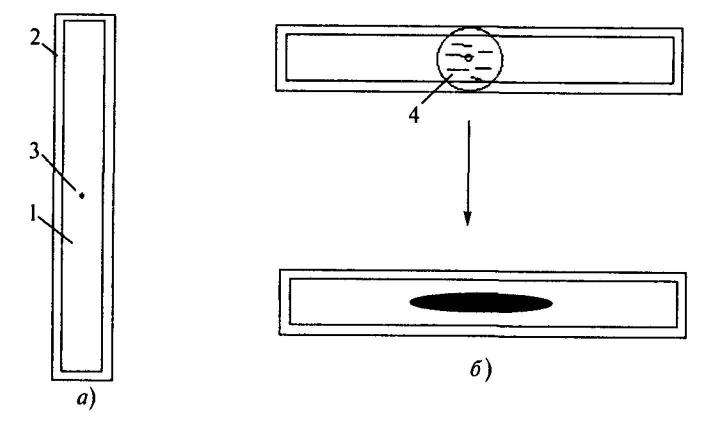


Рис. 3.5. Способ изготовления индикаторной тест-полоски для анализа (*а*) и определение концентрации с ее помощью (*б*):
1 — индикаторный слой, 2 — полимерная пленка, 3 — отверстие в тест-полосе, 4 — исследуемый раствор

величина которой пропорциональна концентрации (рис. 3.4). Возможны и другие варианты контакта анализируемого раствора с индикаторной бумагой, как, например, через круглое отверстие или зазор в пленке (рис. 3.5, 3.6 [45]).

Основными процессами в таких тест-системах, как и в планарной хроматографии, являются, во-первых, движение фронта анализируемого раствора в планарной системе и, во-вторых, образование и движение фронта окрашенной зоны. Эта зона образуется при контакте раствора, содержащего определяемый компонент, с планарной тест-системой, содержащей аналитический реагент, который образует с реагентом окрашенное или бесцветное соединение (рис. 3.7).

Для описания движения фронта анализируемого раствора в тест-системе было использовано [46] уравнение, полученное ранее в планарной хроматографии для описания движения верхней границы элюента [47]:

$$z^2 = \chi t, \qquad (1)$$

где z — расстояние от линии контакта анализируемого раствора с планарной системой до фронта этого раствора в данной системе, χ — постоянная потока, t — время процесса.

Необходимо отметить, что закономерность (1) в тест-методах может не выполняться, поскольку, во-первых, анализируемый раствор, в отличие от элюента в ТСХ, не является чистым и, во-вторых, физико-химические свойства планарной системы изменяются в результате ее пропитки реагентом. Однако проведенные авторами работы [46] измерения для различных систем (бумажной и ТСХ) показали, что уравнение (1) хорошо выполняется на практике.

Важнейшей характеристикой является связь параметров образующейся окрашенной зоны (например, длины) в планарной системе с концентрацией определяемого компонента и с объемом раствора, прошедшим через зону с индикаторным реагентом. На основе уравнения материального баланса авторы работы [46] получили функциональную зависимость для определяемой концентрации. Определяемая концентрация

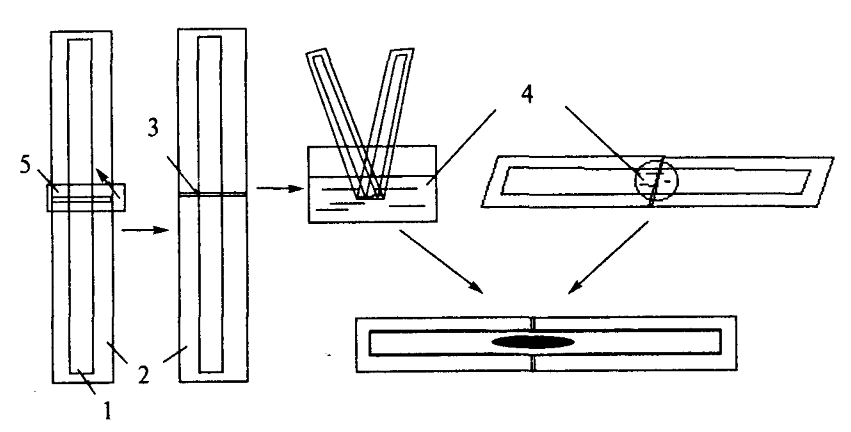


Рис. 3.6. Способ изготовления индикаторной тест-полоски для анализа и определение концентрации с ее помощью:
1 — индикаторный слой, 2 — полимерная пленка, 3 — зазор в пленке, 4 — исследуемый раствор, 5 — липкая пленка

c_i может быть выражена следующим уравнением:

$$c_i = \frac{m_C}{V_l} = \frac{b_S l_S \rho_C}{z b_S \rho_l} = \frac{l_S \rho_C}{z \rho_l}, \tag{2}$$

где m_C — общее количество определяемого компонента в окрашенной зоне; V_l — общий объем анализируемого раствора, которой прошел через переднюю границу окрашенной зоны; b_S — ширина зоны; l_S — длина зоны; ρ_C — «нагрузка» реагента, которая выражается, например, в миллиграммах определяемого компонента, необходимого для образования 1 мм^2 окрашенной зоны; ρ_l — удельная емкость индикаторной полосы по анализируемому раствору, которая выражается, например, в миллилитрах этого раствора, смачивающего 1 мм^2 используемой планарной системы.

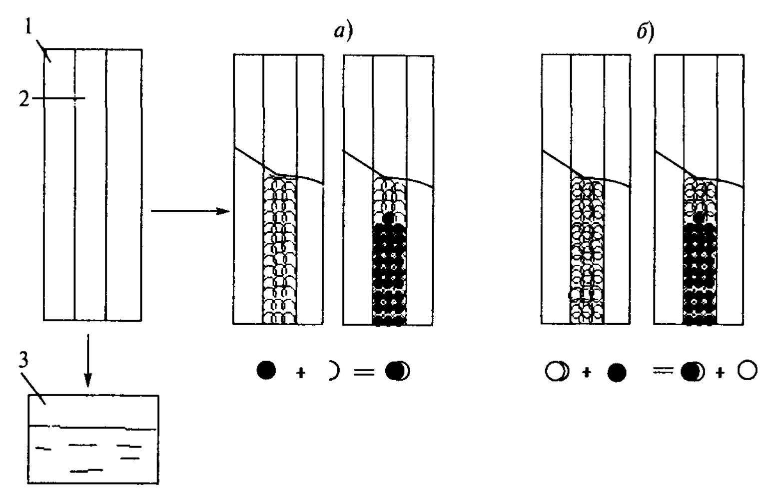


Рис. 3.7. Схема формирования осадочных хроматограмм на бумажных тест-полосах:
1 — полимерная пленка, 2 — индикаторная бумага, 3 — анализируемая жидкость. *а* — реакции комплексообразования, *б* — реакции обмена

Как следует из уравнения (2), чувствительность аналитической системы тем выше (величина c_i уменьшается), чем более чувствительная реакция используется, т. е. чем меньше величина ρ_C (удельная нагрузка селективного реагента) и больше величина ρ_l (емкости системы по анализируемому образцу), а также при увеличении величины z. Однако с увеличением величины z возрастает и продолжительность определения.

Так, подставляя в уравнение (2) выражение (1), получаем:

$$c_i = \frac{l_S \rho_C}{\rho_l \sqrt{\chi}\sqrt{t}} = K_{ps}\frac{1}{\sqrt{t}}, \tag{3}$$

где

$$K_{ps} = \frac{l_S \rho_S}{\rho_l \sqrt{\chi}}. \tag{4}$$

Из полученного соотношения (3) вытекает, что величина c_i уменьшается с увеличением времени пропитки анализируемым раствором используемой системы (это заключение получено в предположении, что l_S = const). Так, увеличение времени определения от 10 до 100 мин позволяет понизить определяемую концентрацию приблизительно на 30%.

В связи с этим существенно лучшие аналитические характеристики были получены [46] при использовании новой системы, суть которой состоит в том, что, в отличие от известных решений, в ней, во-первых, разделена аналитическая и насосная системы и, во-вторых, была использована более емкая насосная система с небольшим гидравлическим сопротивлением (например, более короткая система, состоящая из пакета бумажных фильтровальных полосок). Эта система представляет собой последовательно соединенные две системы: аналитическую и насосную (рис. 3.8). Например, первая (по направлению движения анализируемого раствора) может представлять собой индикаторную систему (полоску бумаги с нанесенным реагентом, например, длиной 1,5 см) и вторая — пористую систему, характеризующуюся, во-первых, увеличенной емкостью по отношению к анализируемой жидкости, а во-вторых, высокой скоростью пропитки (например, фильтровальная многослойная бумага). В табл. 3.5 приведены основные характеристики такой системы. По сравнению с традиционно используемой однослойной системой бинарная система характеризуется большей чувствительностью (~ в 5 раз).

Опыт использования указанного приема позволил сформулировать требования к подбору импрегнируемых на бумаге реактивов [33, 41]:

1. Малая растворимость в воде иммобилизованных на бумаге реагентов (не более $10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при различных значениях pH и ионной силы раствора).
2. Малая растворимость образующегося на бумаге продукта реакции ($K_s \leqslant 10^{-10}$). Образующийся продукт реакции должен оставаться в порах бумаги в месте его образования и не вымываться потоком движущейся жидкости.
3. В случае окрашенных реагентов и соединений продукт реакции должен быть либо бесцветным, либо окрашенным с контрастностью $\Delta\lambda \geqslant 60$ нм. Меньшая контрастность затрудняет визуальную оценку длины окрашенной зоны продукта реакции.

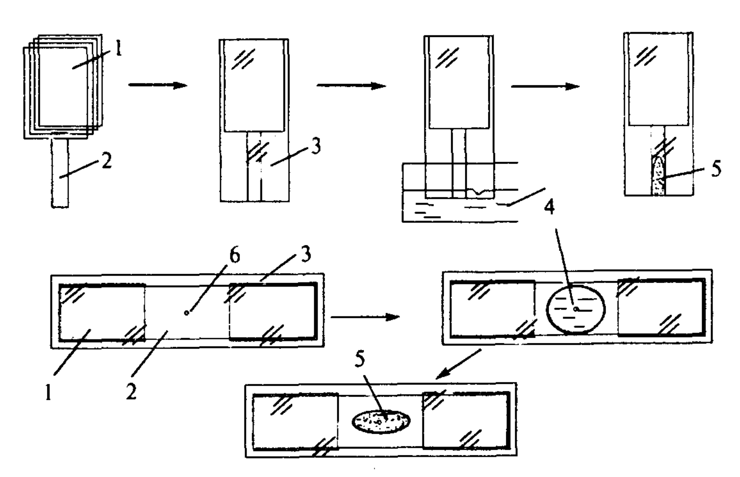


Рис. 3.8. Способ изготовления тест-полос и определение концентрации с их помощью:
1 — многослойная фильтровальная бумага; 2 — индикаторная бумага; 3 — полимерная пленка; 4 — анализируемый раствор; 5 — окрашенная или обесцвеченная зоны; 6 — отверстие в пленке

Таблица 3.5

Зависимость длины окрашенной зоны тест-полосы от концентрации меди (II) для однослойной (А) и бинарной тест-систем (В). Площадь впитывающей поверхности 3,2 см^2 (А) и 45 см^2 (В) [46]

c(Cu), мг/л	Длина окрашенной зоны, мм	
	А	В
0,01	—	0,5
0,05	—	1
0,1	0,5	2
0,5	1	5
1	2	7
2	3	10
5	4	22

4. Скорость реакции должна быть достаточной для образования продуктов реакции по крайней мере за 3–5 мин.

С учетом этих требований в качестве реагентов, иммобилизованных на бумаге, использованы малорастворимые органические реагенты, их ассоциаты с цетилпиридинием, комплексы неорганических ионов с органическими лигандами, малорастворимые комплексные и неорганические соли (табл. 3.6).

Малорастворимые органические реагенты (табл. 3.6) использованы для группового определения Ni(II), Co(II), Fe(III), Cu(II), Zn, Hg(II), Ag, Cd, Pb(II). Для избирательного определения необходимо регулирование кислотности среды, применение маскирующих реактивов либо отделение мешающих определению элементов. Нижняя граница определяемых содержаний 1–5 мг/л.

Малорастворимые ассоциаты КПАВ с триоксифлуоронами, азопроизводными пирокатехина (табл. 3.6), осажденные на бумаге, являются чувствительными реагентами для определения Ti(IV), Zr(IV), Mo(VI), W(VI), Ta(V), Sn(IV), Sb(III), Ge(IV), Al, V(V), Ga. Чувствительность определения повышается в 50–100 раз по сравнению с реагентами первой группы. Увеличивается также контрастность на 20–50 нм, что важно для визуальной оценки длины окрашенной зоны. Возможности селективного определения элементов здесь возрастают из-за различий оптимальных интервалов кислотности при комплексообразовании ионов.

Нижняя граница определяемых содержаний для реагентов последних трех групп — 0,1–0,5 мг/л. Различия в устойчивости и растворимости соединений с этими реагентами позволяют выбирать составы для селективного определения ионов с учетом рядов произведений растворимости [48]. Например, ряды растворимости для солей серебра, диэтилдитиокарбаминатов (ДДТК), дитизонатов (ДТЗ) выглядят следующим образом.

Соли серебра: $SO_4^{2-} > CH_3COO^- > C_2O_4^{2-} > CO_3^{2-} > CrO_4^{2-} > PO_4^{3-} > SO_3^{2-} > [Fe(CN)_6]^{3-} > AsO_4^{3-} > SeO_3^{2-} > Cl^- > [Fe(CN)_6]^{4-} > NCS^- > Br^- > I^- > S^{2-}$.

ДДТК: Mn(II) > Fe(III) > Sb(III) > In(III) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II) > Co(II) > Bi(III) > Ni(II) > Cu(II) > Ag(I) > Pd(II) > Hg(II).

ДТЗ : Fe(II) > Ni(II) > Pb(II) > Co(II) > Zn(II) > Cd(II) > In(III) > Bi(III) > Cu(II) > Pd(II) > Hg(II) > Ag(I).

Согласно правилу рядов растворимости, обмен катионами в осадках происходит в направлении меньшего значения приведенного произведения растворимости осадка. Применение этого правила к малорастворимым соединениям, иммобилизованным на бумаге, и учет опыта использования таких бумаг позволили сформулировать следующие положения:

1. Ионы, расположенные в ряду левее импрегнированного на бумаге осадка, оказывают меньшее мешающее влияние на определение ионов, расположенных правее. Например, определению хлоридов бумагой, пропитанной $Ag_3[Fe(CN)_6]$, не будут мешать, по крайней мере, 1000-кратные количества SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, CH_3COO^-, SO_4^{2-}.
2. Если на бумаге, пропитанной бесцветным соединением, образуется окрашенная зона, то ионы, образующие бесцветные соединения и расположенные в ряду до определяемого иона, не будут мешать его

Таблица 3.6

Предлагаемые составы реактивов для пропитки бумаг

Тип импрегнирующих реактивов	Импрегнируемые реактивы	Определяемые элементы
Малорастворимые органические реагенты	Триоксифлуороны	Ti, Zr, Hf, Mo, W, Ge, Sb, Sn, Ta
	Азопроизводные пирокатехина	Al, Ga, V, Ge, Mo, W, Ti
	Пиридилазонафтол	Ni, Co, Fe, Cu, Zn, ΣТМ
	Диметилглиоксим	Ni
	Дитизон	Zn, Cd, Hg, Ag, Pb, ΣТМ
	Нитрозонафтолы	Co, Fe, Cu
	Диметиламинобензилиденроданин	Ag, Au, Pt, Hg
Малорастворимые ассоциаты	Триоксифлуороны — ПАВ	Ti, Zr, Hf, Mo, W, Ta, Sn, Sb, Ge
	Азопроизводные пирокатехина — ПАВ	Al, W, V, Mo, Ge, Ga
Малорастворимые комплексы неорганических ионов с органическими лигандами	Хелаты металлов с триоксифлуоронами	КПАВ
	Хелаты металлов с азопроизводными пирокатехина	КПАВ
	Дитизонаты	Zn, Cd, Hg, Ag, CN^-
	Диэтилдитиокарбаминаты	Cu, Hg, Ag, Co, Bi, Fe
	Гидроксихинолинаты	V, Tl, Ni, Al, In, Bi
	Купферонаты	Fe, Ga, Cu, In
	Ализаринаты	F^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}
Малорастворимые комплексные соли	Гексацианоферраты (II)	Fe(III)
	Гексацианоферраты (III)	Fe(II), Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-
Малорастворимые неорганические соли	Соли серебра	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-
	Сульфиды	H_2S, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, Pb, As, Ag, Cu, Hg

определению. Например, определению меди (коричневая окраска) бумагой, пропитанной бесцветным $Zn(ДДТК)_2$, не мешают Cd(II), Pb(II), Co(II), Bi(III), Ni(II), образующие бесцветные или слабоокрашенные осадки.

3. В случае образования окрашенных в различные цвета зон ионами, расположенными между иммобилизованным и определяемым, возможно образование нескольких зон. Например, на бумаге, пропитанной дитизонатом цинка, возникают коричневая зона меди и оранжевая — кадмия.

Целлюлозные бумаги с химически иммобилизованным 1-нафтиламином использованы для определения нитратов, нитритов и ароматических аминов [49].

Для повышения чувствительности определения предложены фигурные тест-полосы (рис. 3.4, *б*), позволяющие снизить предел обнаружения компонентов в 2–5 раз за счет уменьшения площади контакта бумаги с исследуемой жидкостью [41]. Возможно и одновременное определение нескольких компонентов в их смеси использованием тест-полос, пропитанных различными составами, и составных тест-полос [33, 41]. Подбор одновременно определяемых элементов осуществляли по оптимальным интервалам кислотности. Так, в кислой среде возможно одновременное определение F^-, Hg(II), Cu, Fe(II, III), в нейтральной — Zn, Cd, Cu, Cl^-.

Зависимости длины окрашенных или обесцвеченных зон тест-полос от концентрации нелинейны и обычно описываются степенной функцией. В табл. 3.7 приведены характеристики тест-систем, использующих обсуждаемый способ определения концентрации [33].

Для определения галогенидов (хлоридов, бромидов и иодидов) выпускаются бумажные диски, заклеенные в полимерную пленку (Saltesmo, Macherey-Nagel). Принцип определения концентрации основан на радиальной хроматографии (рис. 3.9). Анализируемая жидкость впитывается индикаторной бумагой через небольшое отверстие в пленке. При этом на индикаторной бумаге образуется окрашенная или обесцвеченная зона, площадь которой пропорциональна концентрации в диапазоне 250–5000 мг/л хлоридов [50, 51].

Старп с сотр. [51] применили этот метод для определения катионных поверхностно-активных веществ, никеля (II), H_2O_2, сульфатов (табл. 3.8) и предложили принцип антирадиальной хроматографии. В последнем случае анализируемая жидкость пропитывает индикаторную бумагу по периметру диска (рис. 3.9, *б*). Площадь образующейся окрашенной или обесцвеченной зоны также пропорциональна концентрации определяемого соединения.

Описан способ определения концентрации по интенсивности возникающей окраски индикаторной бумаги, заклеенной в полимерную пленку

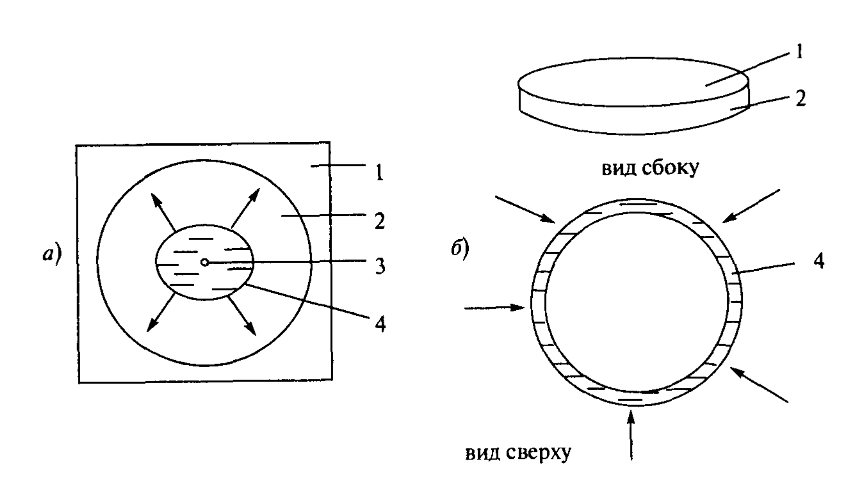


Рис. 3.9. Способ изготовления тест-бумаг и определение концентрации с их помощью по площади окрашенной или обесцвеченной зоны. Стрелками показано направление движения анализируемой жидкости.
1 — полимерная пленка; 2 — индикаторная бумага; 3 — отверстие в пленке;
4 — окрашенная или обесцвеченная зоны. Принцип радиальной (*а*) и антирадиальной (*б*) хроматографии

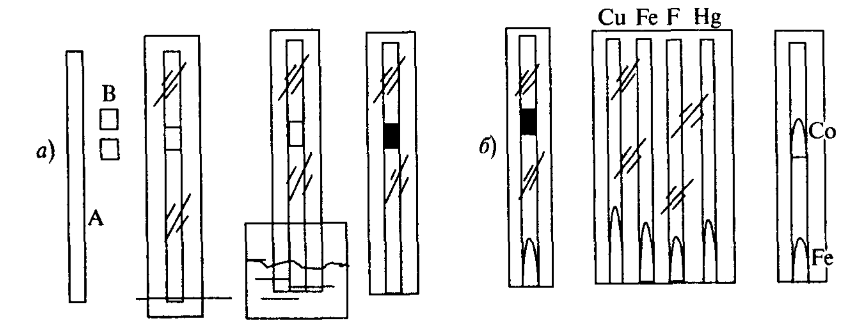


Рис. 3.10. Способ изготовления тест-полос с разделенными стадиями реакций (*а*) и тест-полосы для определения нескольких компонентов в их смеси (*б*)

Таблица 3.7

Характеристика тест-систем для определения компонентов по длине (площади) окрашенной или обесцвеченной зон тест-полос

Определяемый компонент	Реагент	$pH_{опт}$	Диапазон определяемых содержаний, мг/л (мг/кг)	s_r ($n = 5$)	Цветовые переходы. Исходный цвет / цвет зоны	Объект анализа
1	2	3	4	5	6	7
Al	ТАП—ЦП	3–5	1–50	0,3–0,1	Желтый / красный	Сточные воды, растворы
V(V)	ТАП—ЦП	3–5	0,1–10	0,2–0,1	То же	То же
Fe(II, III)	$Cu_2[Fe(CN)_6]$, $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$	1–3	0,1–40	0,3–0,05	Красно-коричневый / синий	Природные и сточные воды, почвы, атмосферные осадки
ΣТМ	ДТЗ	6–8	(2–500) $\cdot 10^{-6}$ моль/л	0,3–0,1	Желтый / красный	Сточные и природные воды
Cd	Zn—ДТЗ	3–7	0,1–200	0,3–0,2	Малиновый / оранжевый	То же
КПАВ	Mo(VI)—ТАП	4–8	1–1000	0,3–0,05	Оранжевый / сиреневый	—»—
Cu(II)	$Pb(ДДТК)_2$	1–14	0,1–100	0,2–0,05	Бесцветный / коричневый	Сточные и природные воды, почвы
Bi(III)	$Cu(ДДТК)_2$	1–5	1–100	0,3–0,2	Коричневый / бесцветный	Сточные воды, растворы
Ni(II)	Диметилглиоксим	6–10	1–500	0,2–0,05	Бесцветный / красный	То же

Продолжение таблицы 3.7

1	2	3	4	5	6	7
Ag	Cu—ДТЗ	1–7	0,5–100	0,3–0,1	Коричневый / красный	—»—
Hg(II)	Cu—ДТЗ	0,5–2	0,1–200	0,3–0,1	То же	Сточные воды, почвы
Pb(II)	ZnS	⩾ 14	1–500	0,3–0,2	Бесцветный / черный	Сточные и питьевые воды, почвы
Zn	Cr(III), Mn(II)—ДТЗ	4–8	0,1–200	0,3–0,05	Зеленый / малиновый	Сточные воды
Ti(IV)	ФФ—ЦП	3–4	0,01–2	0,2–0,1	Желтый / синий	То же
Ge(IV)	ФФ—ЦП	3–4	0,01–1	0,3–0,1	Желтый / красный	Сточные воды, силикаты
Mo(VI)	ФФ—ЦП	3–4	0,05–10	0,3–0,2	То же	То же
W(VI)	ФФ—ЦП	3–4	0,1–10	0,4–0,2	Желтый / красный	То же
I^-	AgCl	3–10	1–1000	0,3–0,1	Бесцветный / желтый	Растворы
Cl^-	Ag_2CrO_4	4–8	0,2–1000	0,2–0,05	Коричневый / бесцветный	Вода, атмосферные осадки, почвы
SCN^-	AgCl	3–8	1–500	0,3–0,2	Бесцветный / коричневый	Сточные воды, растворы
Br^-	AgCl	4–8	1–500	0,3–0,2	То же	Растворы
CN^-	Cu—ДТЗ	3–6	1–500	0,3–0,1	Коричневый / бесцветный	То же
SO_4^{2-}	Ва-родизонат	2–4	10–800	0,3–0,1	Красный / бесцветный	Вода, атмосферные осадки, почвы
F^-	Zr-ализарин	1–3	0,5–500	0,3–0,1	То же	То же

Продолжение таблицы 3.7

1	2	3	4	5	6	7
PO_4^{3-}	Се-ализарин	4–8	1–500	0,3–0,1	—»—	Сточные воды, почвы
NO_3^-	Целлюлоза с химически иммобилизованным 1-нафтиламином, анестезин, цинк	0,5–1	1–100	0,3–0,2	Бесцветный / сиреневый	Вода, почвы
NO_2^-	Целлюлоза с химически иммобилизованным 1-нафтиламином, анестезин	0,5–1	0,1–100	0,3–0,2	Бесцветный / сиреневый	То же
H_2O_2	Пероксидаза хрена, 4-хлор-1-нафтол	5–8	0,1–300	0,3–0,2	Бесцветный / синий	Вода, атмосферные осадки
Ароматические амины	Целлюлоза с химически иммобилизованным 1-нафтиламином, нитриты	0,5–1	1–100	0,3–0,2	Бесцветный / сиреневый	Растворы
Общая жесткость	Эриохромовый черный Т, комплексонат магния	9–12	0,5–50 мМ	0,3–0,2	Зеленый / красный	Вода
Общая щелочность	Конго красный, лимонная кислота	6–8	0,5–50 мМ	0,3–0,2	Вишневый / красный	То же

и впитывающей определенный объем жидкости [52] (рис. 3.10). Индикаторная зона располагается на бумаге (В), приложенной к полоске (А), по которой движется анализируемая жидкость. Расстояние ее от конца полосы зависит от состава иммобилизуемых реагентов и определяемых компонентов. Такой способ определения концентрации используют обычно в двухстадийных реакциях и для предотвращения преждевременных реакций реагентов на носителе. Так, при определении кислорода в воде полоса, по которой движется исследуемая жидкость, пропитана гидроксидом натрия, а индикаторная зона — сульфатом марганца (II). После того, как раствор достигнет индикаторной зоны в присутствии кислорода, Mn(II) окисляется до Mn(IV) и появляется коричневая окраска. Таким способом предложено определять нитраты и нитриты, Fe(III), Ge(IV) [33, 52, 53] (табл. 3.9).

Глэд и Грабб [54] разработали метод иммунокапиллярной миграции для количественного определения антигенов. Метод основан на капиллярной миграции антигена в пористом носителе, содержащем иммобилизованные антитела. Взаимодействие с иммобилизованными антителами тормозит миграцию. По мере повышения концентрации антигена с ним связывается все возрастающая доля иммобилизованных антител. Поэтому часть молекул антигена продвигается все дальше, пока их миграция не остановится из-за комплексообразования с иммобилизованными ан-

Таблица 3.8

Тест-системы с разделенными стадиями реакций для анализа природных и сточных вод

Определяемый ион, вещество	Реагент на полосах А и Б	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	s_r (n = 5)	Цветовые переходы
NO_2^-	А — Сульфаниловая кислота, Б — 8-гидроксихинолин	0,1–1	0,3–0,2	Желтый — красный
Fe(III)	А — Гидроксиламин, Б — батофенантролин	0,8–6	0,4–0,2	Бесцветный — красный
NH_4^+	А — Нитропруссид, Б — 8-гидроксихинолин	2–20	0,3–0,1	Желтый — зеленый
O_2	А — NaOH, Б — $MnSO_4$	2–10	0,5–0,3	Бесцветный — коричневый
Ge(IV), Ta(V), Sn(IV)	А — ЦП, Б — ФФ	0,1–5	0,4–0,2	Желтый — красный

Таблица 3.9

Тест-полосы для определения концентрации по принципу радиальной хроматографии [51]

Определяемый компонент	Реагент, иммобилизованный на бумаге	Диапазон определяемых содержаний, мг/л
SO_4^{2-}	Родизонат бария	50–5000
H_2O_2	Пероксидаза хрена, 3,3′,5,5′-тетраметилдифенил-4,4′-диамин	1–10000
Ni(II)	Диметилглиоксим	10–5000
Катионные ПАВ	Бромтимоловый синий или бромкрезоловый зеленый	50–2000

тителами. Таким образом, расстояние миграции прямо пропорционально содержанию антигена в образце. Для проявления области, в которой после миграции находится антиген, полоску обрабатывают антителами к нему, содержащими флуоресцентную или ферментную метку. Такие антигены, как С-реактивный белок, можно количественно определять за 15 мин.

На основе сочетания иммунокапиллярной миграции и принципа «ферментных каналов» [55] был создан метод ферментативной хроматографии для количественного определения веществ. В этом методе используют: 1) антитела, иммобилизованные на полоске бумаги 4 × 90 мм; 2) раствор ферментов, содержащий глюкозооксидазу и меченый пероксидазой лиганд; 3) раствор субстратов, содержащий глюкозу и хлорнафтол. При выполнении анализа исследуемый раствор добавляют к раствору фермента, погружают в полученную смесь конец бумажной полоски с иммобилизованными антителами и дают возможность растворителю подняться по ней вверх. Спустя 10 мин бумажную полоску вынимают и целиком опускают в раствор субстратов, через 5 мин появляется окрашенная зона, высота которой пропорциональна концентрации лиганда в образце. Предложены тест-полосы для определения теофиллина в крови методом ферментативной иммунохроматографии в диапазоне 2,5–40 мг/л [56].

Предложен [6] способ определения 5–50 мг/л Hg(II) и 1–10 мг/л Ni(II) по интенсивности окраски реагентной зоны бумажной тест-полосы длиной 12 см после поднятия по ней исследуемой жидкости на высоту 15, 30 и 45 мм. Узкая реагентная зона располагается в нижней части полосы, отстоящей от ее края на 5–6 мм. Тест-полоса погружается в исследуемую жидкость на глубину 2–3 мм. Использованы малорастворимые реагенты, невымываемые при движении жидкости (для Hg(II) — CdS для Ni(II) — диметилглиоксим). Образующиеся продукты HgS (черный), диметилглиоксимат никеля (красный) также малорастворимы и остаются в месте их образования. Интенсивность возникающей окраски зависит

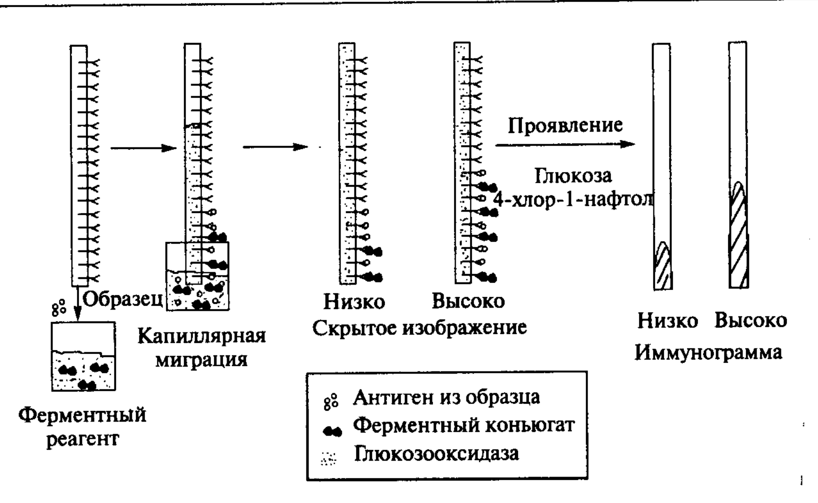


Рис. 3.11. Схема ферментативного иммунохроматографического анализа с применением индикаторных полосок

от объема впитываемой жидкости и от концентрации определяемого компонента и сравнивается с цветной шкалой.

В методе испарения большая часть полосы помещается в исследуемую жидкость, закрытую пробкой, через которую выступает меньшая часть полосы. На свободный конец этой полосы нанесена индикаторная зона. Жидкость поднимается по полосе и испаряется за определенный промежуток времени, при этом через индикаторную зону проходит определенный объем исследуемого раствора. Определение никеля с диметилглиоксимом таким способом возможно в интервале 2–20 мг/л, Fe(III) с гексацианоферратом (II) — 0,05–0,5 мг/л [6]. Концентрацию определяют по интенсивности возникающей окраски.

3.1.4. Измерение скорости реакций

Кинетические методы характеризуются во многих случаях высокой чувствительностью и избирательностью и также находят применение в тест-методах. Определение концентрации проводят по времени изменения окраски индикаторного носителя после помещения на него исследуемого раствора.

Определение ртути с нижней границей определяемых содержаний $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ мг/л основано на ингибирующем действии на пероксидазу в реакции окисления аминов пероксидом водорода [57, 58]. Пероксидаза иммобилизована на бумаге. Нижняя граница определяемых содержаний ртутьорганических соединений составляет 0,02 мкМ [59].

Для определения марганца (II) в питьевой воде предложена индикаторная бумага, содержащая KIO_4 с $BaSO_4$, 1,10-фенантролин, нитрилотриуксусную кислоту, малахитовый зеленый, родамин 6 Ж, буферирующие и маскирующие добавки. В процессе анализа в индикаторной зоне периодат калия каталитически окисляет малахитовый зеленый до бесцветных продуктов. В результате зеленая окраска малахитового зеленого ослабляется и появляется розовая окраска родамина 6 Ж [59]. Нитрилотриуксусная кислота и 1,10-фенантролин являются активаторами. Предел обнаружения марганца в питьевой воде составил 0,03 мг/л.

Предложены каталитические методы определения на бумаге после предварительного концентрирования на ней ионов меди (II) и марганца (II) [61, 62]. Использована бумага с химически иммобилизованными гексаметилендиамином, диэтилентриамином и диэтилентриаминтетраацетатом. Для определения меди (II) в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$–0,1 мг/л применена реакция окисления гидрохинона пероксидом водорода в присутствии 2,2′-дипиридила. Для определения марганца (II) в диапазоне $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-3}$ мг/л использовано его каталитическое действие на реакцию 3,3′,5,5′-тетраметилбензидина с периодатом.

3.1.5. Тест-титрование с бумагами

Известен способ тест-титрования на бумаге, пропитанной титрантом и индикатором. На такую бумагу по каплям добавляют исследуемую жидкость до изменения окраски индикатора. Фильтровальную бумагу пропитывают метиловым оранжевым или $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ для определения 1–50 мМ HCl и 1–10 мг/л Fe(III). На определенную площадь такой бумаги добавляют по каплям исследуемую жидкость до изменения цвета. По количеству добавленных капель пробы судят о концентрации, предварительно определив это количество для стандартных растворов HCl и Fe(III).

В другом методе в анализируемый раствор помещают бумагу с иммобилизованным индикатором и при помешивании добавляют полоски бумаг (1 см^2) с иммобилизованным титрантом [6, 33]. Количество добавленных полосок пропорционально концентрации. В качестве титрантов использованы иммобилизованные на бумаге ЭДТА, карбонаты, тетрабораты, гидросульфаты, лимонная кислота и др. В качестве индикаторов — метиловый оранжевый (определение общей щелочности воды), фенолфталеин (определение общей кислотности воды), эриохромовый черный Т (определение общей жесткости воды), ассоциат ксиленолового оранжевого с цетилпиридинием (определение редкоземельных элементов).

3.1.6. Колориметрия с использованием индикаторных бумаг

Предложены составы пропитки индикаторных бумаг для определения концентрации ионов аммония, анилина, фенола, pH атмосферных

осадков, активного хлора, хрома (VI), никеля и нитритов (табл. 3.10) [33]. Определение проводят по интенсивности или оттенку анализируемой жидкости после внесения в нее полученных индикаторных бумаг или после пропускания анализируемой жидкости через индикаторную бумагу с использованием тест-устройства. Основное требование к реагентам, иммобилизуемым на бумаге, — вымываемость их из матрицы при перемешивании раствора в течение 2–5 мин.

3.2. Индикаторные порошки

Индикаторные порошки представляют собой либо смеси необходимых реагентов для определения веществ, либо сыпучие материалы, на которых иммобилизованы реагенты.

В первом случае концентрацию определяют по интенсивности окраски жидкости после внесения индикаторного порошка и его растворения в анализируемом растворе. Так, для определения нитритов предложен индикаторный порошок состава N-(1′-нафтил)этилендиамин : сульфаниламид : гидросульфат калия = 1 : 100 : 300. При определении нитритов 0,3 г смеси добавляют к 10 мл пробы, перемешивают и определяют концентрацию по интенсивности окраски [63].

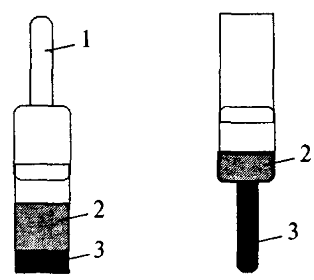


Рис. 3.12. Прибор для тест-определений с использованием индикаторных порошков: 1 — колориметрическая трубка; 2 — анализируемый раствор; 3 — индикаторный порошок

Во втором случае индикаторный порошок вносят в пробу, перемешивают и определяют концентрацию по интенсивности окраски порошка (рис. 3.12) [64].

Использование модифицированных ксерогелей позволяет сочетать сорбционное концентрирование определяемого компонента из разбавленных растворов с его визуальным определением на поверхности индикаторного порошка. Высокая прозрачность индикаторных порошков — ксерогелей, приготовленных с использованием гексафторсиликата аммония в качестве ускоряющей добавки, обеспечивает высокую чувствительность определения. Установлено, что с увеличением удельной площади поверхности чувствительность определения возрастает. Удельная площадь поверхности порошков ксерогелей, использованных для разработки методик определения, составляла 600–950 $м^2/г$ [64–70].

Влияние концентрации реагента в ксерогеле на чувствительность — сложное и обусловлено спектрофотометрическими характеристиками реагентов и продуктов реакции, а также специфическим влиянием присутствия реагента в гидролизующейся смеси в процессе получения моди-

Таблица 3.10

Характеристика тест-систем для определения концентрации по интенсивности окраски жидкости после внесения в нее реактивных бумаг

Определяемый ион, вещество	Реагент	Максимум поглощения продукта реакции, нм	Диапазон определяемых содержаний, мг/л (мг/кг)	s_r ($n = 5$)	Объект анализа
Анилин	Тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония, ЦП	520	0,05–5	0,3–0,2	Сточные воды
Фенол	Тот же	525	0,05–5	0,3–0,2	То же
Ge(IV)	ФФ—ЦП	530	0,01–1	0,4–0,1	Сточная вода
Ta(V)	Тот же	540	0,05–2	0,3–0,1	То же
Zr(IV)	—»—	540	0,02–3	0,4–0,2	—»—
NH_4^+	8-Гидроксихинолин, нитропруссид, $CaOCl_2$	700	0,5–20	0,3–0,1	Природные и сточные воды, атмосферные осадки, почвы
Ni(II)	ДМГ, $(NH_4)_2S_2O_8$	450	0,05–10	0,4–0,2	То же
NO_2^-	8-Гидроксихинолин, сульфаниловая кислота, ЦП	540	0,1–5	0,3–0,1	—»—
pH	БКП+МК	Зависит от pH	pH 4–6	0,1–0,08	Атмосферные осадки
Cl_2	KI + крахмал	630	0,3–8	0,3–0,1	Сточные и питьевые воды
Cr(VI)	ДФК	550	0,05–5	0,3–0,1	То же

фицированных ксерогелей на структурные характеристики получаемых золь-гель материалов.

Разработаны методики визуальных тест-определений ионов металлов, галогенидов и органических соединений с использованием модифицированных ксерогелей (табл. 3.11) [64–70].

Для тест-определения фторид- и хлорид-ионов осуществлена нековалентная иммобилизация арсеназо I, ализаринового красного, ксиленоло-

Таблица 3.11

Характеристики тест-методик определения с использованием индикаторных порошков

Определяемое вещество	Индикаторный порошок	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	s_r (с, мг/л)	Время анализа, мин
Cd	Бромбензтиазо / ксерогель	0,05–1	0,05 (0,1)	20
F^-	Ксиленоловый оранжевый — Zr(IV) / ксерогель	1–10	0,06 (8,0)	35
Cl^-	Дифенилкарбазон — Hg(II) / ксерогель	3–20	0,04 (10)	15
Гидразин	Молибдофосфорная кислота — Cu(II) / ксерогель	0,3–3	0,10 (0,25)	10
Аскорбиновая кислота	Молибдофосфорная кислота — Cu(II) / ксерогель	10–400	0,02–0,1	10
Сложные эфиры	Fe(III) / ксерогель	40–450	0,09 (60)	15
Фенол	4-Аминоантипирин / ксерогель	0,03–0,5	0,09 (0,2)	15
Активный хлор	N, N-Диэтил-*п*-фенилендиамин / диасорб-SO_3H	0,005–0,1	0,2–0,3	10

вого оранжевого и дифенилкарбазона включением их в ксерогели кремниевой кислоты и модификацией силикагелей. Определение фторид-ионов основано на обменной реакции комплексообразования в системе иммобилизованный ксиленоловый оранжевый — цирконий (IV), определение хлорид-ионов — в системе: иммобилизованный дифенилкарбазон—ртуть (II) [69].

В основу тест-определения суммарного содержания фенола и его галогенопроизводных, алкилзамещенных анилинов, нафтолов и различных сложных эфиров положены реакции этих соединений с хромогенными реагентами, включенными в ксерогели кремниевой кислоты [65, 68]. Определение фенолов основано на их способности вступать в реакцию окислительной конденсации с включенным в ксерогель 4-аминоантипирином с образованием окрашенных индофенолов. Реакция азосочетания нафтола-1, иммобилизованного в ксерогеле, с анилинами использована для определения последних. Определение нафтолов включает их нитрозирование и последующее образование внутриком-

Таблица 3.12

Индикаторные порошки на высокодисперсных кремнеземах

Определяемый ион	Индикаторный порошок	pH	Диапазон определяемых содержаний, мг/л
Zn(II)	1-(2-Тиазолилазо)-2-нафтол / Silpearl	5,5–6,8	0,02–0,4
Co(II)	То же	3,2–4,6	0,008–0,2
Cu(II)	—»—	3,3–4,6	0,007–0,1
Hg(II)	Дитизон / силикагель	4,4–5,1	0,05–1,0
	Дитизон / Silpearl	0,0–0,5	0,005–0,2
Ag(I)	Дитизон / силикагель	1,0–2,0	0,05–2
Pb(II)	То же	7,0–9,0	0,25–5

плексных соединений с ионами кобальта (III), включенными в ксерогель. В основе определения сложных эфиров лежит их предварительное превращение в гидроксамовые кислоты и взаимодействие продуктов реакции гидроксамации с железом (III), содержащимся в ксерогеле [65].

N, N-Диэтил-*п*-фенилендиамин, иммобилизованный на диасорбе-SO_3H, использован для определения активного хлора в воде в диапазоне 0,005–0,1 мг/л [69]. Путем адсорбции на поверхности высокодисперсных кремнеземов (Silpearl UV 254) 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола, дитизона и дитизоната цинка получены индикаторные порошки для определения Zn(II), Co(II), Cu(II), Hg(II), Ag(I) и Pb(II) [71, 72] (табл. 3.12).

Разработаны простые, селективные и экспрессные методики определения перечисленных ионов металлов в сточных, природных и питьевых водах. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,3.

Иммобилизованные гетероциклические азосоединения на кремнеземах использованы в качестве тест-форм для определения кобальта (II), палладия (II), ванадия (V) [73], железа (III), хрома (III), марганца (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II) [74]. Концентрацию определяют по цвету сорбентов после контакта их с анализируемым раствором.

3.3. Индикаторные трубки

Стеклянные трубки заполняют носителем с закрепленным на нем реагентом. Через трубку пропускают определенный объем анализируемой жидкости; это можно делать с помощью шприца, за счет гидростатического давления или за счет капиллярных сил, опустив трубку в анализируемую жидкость и подождав, когда жидкость поднимется до конца заполняющего трубку слоя сорбента (рис. 3.13). В результате взаимодействия между закрепленным реагентом и аналитом образуется соединение,

4 Зак. 35

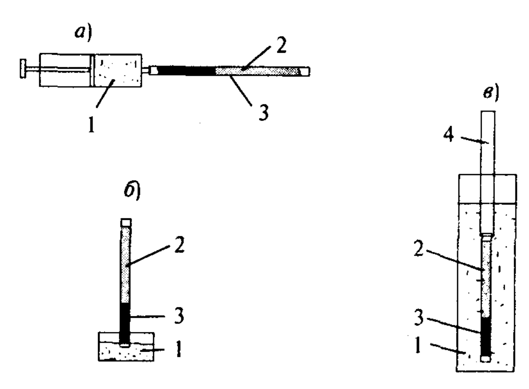


Рис. 3.13. Способы определения концентрации с помощью индикаторных трубок с принудительным пропусканием анализируемой жидкости (*а*), методом погружения и поднятия жидкости за счет капиллярных сил (*б*), методом погружения с использованием гидростатического давления (*в*): 1 — анализируемая жидкость; 2 — индикаторная трубка; 3 — окрашенная зона сорбента

имеющее окраску, отличную от окраски слоя сорбента. Длина окрашенной зоны зависит от концентрации аналита.

Стеклянные трубки с внутренним диаметром 2,4–2,6 мм, заполненные силикагелем с иммобизованным на нем *о*-толидином, использованы для определения хлора в воде [75]. Длина окрашенной зоны пропорциональна концентрации хлора в диапазоне 0,5–10 мг/л.

Предложено устройство для определения концентрации хлоридов по длине обесцвеченной зоны, названное *Quantab* [76–79]. Оно состоит из полоски пластика с приклеенной к ней Т-образной капиллярной трубкой. Длинная вертикальная часть трубки содержит Ag_2CrO_4, а поперечная — индикатор на воду. Вдоль длинной части нанесена шкала с указанием концентрации хлоридов. Тест-устройство опускают в исследуемую жидкость, последняя поднимается по капиллярной трубке, достигает вертикальной части и окрашивает там индикатор в определенный цвет, свидетельствующий об окончании анализа. Длина образующегося столбика $AgCl$ в длинной трубке пропорциональна концентрации хлоридов в пробе.

В конструкции [80, 81] используется индикаторная трубка длиной 60 мм, внешним 7,1 мм и внутренним 4,1 мм диаметрами, которая имеет две зоны. В первой — порошок с реагентом, во второй — имитация окраски для определяемого компонента, соответствующая определенной концентрации. Через трубку прокачивают жидкость до получения в первой зоне окраски, равной интенсивности окраски во второй зоне. С учетом пропущенной жидкости определяют концентрацию компонента.

Трубки другого типа [82] содержат слой хроматографического сорбента и слой губки из гидрофильного материала (целлюлозы), служащего в качестве резервуара для исследуемой жидкости. При определении железа (III) использованы трубки диаметром 6 мм, закрытые с нижнего конца пористым материалом, на котором находится слой (3 см) целлюлозы. На целлюлозе находится бумажная гильза, пропитанная $K_4[Fe(CN)_6]$. При анализе трубку пористой пластинкой погружают на 6 секунд в исследуемую жидкость.

Для определения 1–150 мг/л бериллия в сточных водах с погрешностью 10 % предложена индикаторная трубка, заполненная ионитом с иммобилизованным на нем хромазуролом S [83], а для определения SO_3^{2-} использована индикаторная трубка 1,8× 10 мм, заполненная порошком целлюлозы с иммобилизованным на ней малахитовым зеленым [84].

С использованием золь-гель технологии в получаемый силикагель включены 1,10-фенантролин, 1-нитрозо-2-нафтол, ализарин, которые использованы для определения железа (II), кобальта (II), алюминия (III) и pH [85, 86] (табл. 3.13). Индикаторными порошками заполняли капилляры размером 0,7 × 100 мм. Концы капилляров закрывали фильтровальной бумагой (около 3 мм). Концентрацию определяли по длине окрашенной зоны носителя после поднятия по индикаторному слою трубки анализируемого раствора за счет капиллярных сил, принудительным пропусканием раствора с помощью шприца или гидростатического давления. В последних двух случаях к индикаторной трубке присоединяли дополнительно пластиковую трубку (2 × 200 мм), при помощи которой определяли объем пропущенного через индикаторную трубку раствора.

Объем анализируемого раствора, пропущенного через индикаторную трубку, определяли по формуле:

$$V - 3{,}14\left(l_c r_c^2 + l_a r_a^2\right),$$

где l_c, r_c — длина и радиус капилляра с индикаторным порошком; l_a, r_a — длина и радиус дополнительной пластиковой трубки.

Относительная длина окрашенной зоны (R) индикаторного порошка зависит от объема пропущенного анализируемого раствора:

$$R = 100Sr_c^2\left(l_c r_c^2 + l_a r_a^2\right), \qquad (5)$$

$$R = \frac{100S}{l_c},$$

где S — длина окрашенной зоны тест-трубки.

Уравнение (5) использовали при отсутствии дополнительной пластиковой трубки. Установлено, что R прямо пропорционально концентрации железа (II) и описывается уравнением $R = 0{,}07 + 4{,}91c$ для диапазона 25–500 мг/л и $R = 0{,}23 + 27{,}6c$ для диапазона 0,5–5 мг/л (c — концентрация железа, мг/л). Относительное стандартное отклонение результатов

Таблица 3.13

Диапазоны определяемых содержаний и реагенты при определении ионов с использованием индикаторных трубок в методе поднятия анализируемой жидкости за счет капиллярных сил [85, 86]

Определяемый ион	Реагент	Диапазон определяемых содержаний, мг/л
Fe(II)	1,10-Фенантролин	25–500 0,5–5*
Co(II)	1-Нитрозо-2-нафтол	30–300
Al(III)	Ализарин	15–300
H^+	То же	10–60

* Объем прошедшего через индикаторную трубку анализируемого раствора 0,5 мл (гидростатическое давление 0,05 атм создано опусканием индикаторной трубки в анализируемую жидкость на глубину 50 мм).

определения железа для концентрации 500 мг/л составило 0,1 и для концентрации 5 мг/л — 0,3. За счет капиллярных сил трубка впитывает 0,02 мл анализируемого раствора, а при использовании гидростатического давления (0,05 атм) — 0,5 мл. При этом чувствительность определения возрастает в 50 раз (табл. 3.13).

В работах [87–95] предложено два варианта получения аналитического сигнала с использованием тест-трубок (диаметр 1–3 мм) — 1) образование окрашенного соединения непосредственно в трубке в результате пропускания пробы через трубку, заполненную индикаторным порошком (табл. 3.14), и 2) образование окрашенного соединения в растворе и затем пропускание его через трубку (табл. 3.15).

Для получения индикаторных порошков использованы нековалентная иммобилизация аналитических реагентов на обращенно-фазовых силикагелях и их включение в ксерогели кремниевой кислоты. Сформулированы требования к аналитическим реагентам, пригодным для использования в методе индикаторных трубок: контрастность реакции, высокая скорость взаимодействия с определяемым компонентом, прочное удерживание реагента и продукта реакции индикаторным порошком, чувствительность и селективность. Изучено влияние режима ввода анализируемого раствора в индикаторную трубку, физико-химических характеристик индикаторных порошков, длины и внутреннего диаметра трубок, pH раствора на длину окрашенной зоны.

Уменьшение концентрации иммобилизованного реагента в индикаторном порошке приводит к увеличению чувствительности определения. Однако, начиная с некоторых значений, индивидуальных для каждой системы, снижение содержания реагента в индикаторном порошке значительно ухудшает контрастность зоны и воспроизводимость определения (табл. 3.16).

Таблица 3.14

Окрашенные соединения, полученные непосредственно в индикаторной трубке

Определяемое вещество	Индикаторный порошок	pH	Цвет зоны (фон)
Fe(II)	1,10-Фенантролин / силикагель-фенил или ксерогель	4–9	Красный (белый)
	2,2′-Дипиридил / силикагель-фенил	4–9	Красный (белый)
Fe(III)	1-Нитрозо-2-нафтол / силикагель-C_{16}	6–9	Зеленый (желтый)
	Ксиленоловый оранжевый / силикагель-фенил или ксерогель	2–5	Фиолетовый (оранжевый)
Co(II)	1-Нитрозо-2-нафтол / силикагель-C_{16} или ксерогель	6–9	Красный (желтый)
Cu(II)	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол / силикагель-фенил или ксерогель	3–5	Фиолетовый (оранжевый)
	Диэтилдитиокарбаминат / силикагель	3–9	Коричневый (белый)
Сумма Cu(II), Co(II), Ni	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол / силикагель-фенил	7–9	Красный (фиолетовый)
Cd	Бромбензтиазо / ксерогель	9	Синий (оранжевый)
Cl^-	Дифенилкарбазон, Hg(II) / ксерогель	3–4	Розовый (синий)
Гидразин	Молибдофосфорная гетерополикислота / ксерогель	0,4 M H_2SO_4	Синий (желтый)

Следует поддерживать значения pH, обеспечивающие количественную сорбцию определяемых компонентов индикаторным порошком. Удельная площадь поверхности индикаторных порошков на основе модифицированных кремнеземов не должна превышать 200 $м^2/г$. Для обеспечения четкой границы окрашенной зоны скорость поступления анализируемого раствора в индикаторную трубку не должна превышать 0,25 мл/мин.

Уменьшение внутреннего диаметра трубки в интервале 1,0–3,0 мм приводит к повышению чувствительности определения. В режиме опускания целесообразно использовать индикаторные трубки длиной 40 мм, в режиме пропускания (шприц) — 70 мм.

На основе экспериментальных данных построена математическая модель индикаторных трубок, позволившая объяснить зависимость метрологических характеристик определения от скорости гетерогенной химической реакции, положенной в основу определения, и скорости поступления анализируемого раствора в индикаторную трубку. Для обеспечения высокой точности определения время прохождения анализируемого рас-

Таблица 3.15

Окрашенные соединения, полученные в растворе

Определяемое вещество	Индикаторный реагент или смесь	Сорбент	pH	Цвет зоны (фон)
Pb	Родизонат	Силикагель	3–5	Коричневый (белый)
Cd	1,10-Фенантролин, пирогаллоловый красный	Силикагель-фенил	9	Синий (белый)
	1,10-Фенантролин, бромпирогаллоловый красный	Силикагель-фенил	9	Синий (белый)
Нитрит	Хромотроповая кислота, сульфаниловая кислота	Силикагель-SO_3^-	4–5	Красный (белый)
Нитрат	Хромотроповая кислота, сульфаниловая кислота, цинк	Силикагель-SO_3^-	4–5	Красный (белый)
Молибдат	Люмогаллион	Силикагель	1–4	Красно-оранжевый (белый)
Фенолы	4-Аминоантипирин, окислитель	Силикагель	8–9	Красный (белый)

твора через индикаторную трубку должно в 10–20 раз превышать время химической реакции.

Разработаны методики определения многих ионов металлов, ряда анионов, гидразинов и фенолов с использованием индикаторных трубок (табл. 3.14–3.17).

Метрологические характеристики определения сопоставимы с характеристиками определений инструментальными методами. Высокая селективность определения обеспечена выбором относительно селективных хромогенных реакций, выбором условий и использованием маскирующих агентов.

Для определения Cd(II) и Cu(II) в качестве носителя дитизона и Pb(ДДТК)$_2$ использованы пенополиуретановые кубики с длиной ребра 4 мм. Кубики помещают в стеклянную трубку и пропускают 100 мл исследуемой жидкости. Концентрацию определяют по длине окрашенной зоны кубиков в диапазоне 0,01–0,05 мг/л [96].

3.4. Таблетки и подобные им формы

При работе в полевых условиях удобно применение готовых смесей реактивов в виде таблеток или горошин. В стеклянные флаконы отбирают с помощью шприца определенный объем анализируемой жидкости, помещают сухую смесь реактивов и после перемешивания оценивают интенсивность возникающей окраски [97, 98].

Таблица 3.16

Диапазоны определяемых содержаний и коэффициенты чувствительности (S) при определении меди (II) и железа (III) с помощью индикаторных трубок в зависимости от содержания реагента в индикаторном порошке. Медь (II): индикаторные трубки 1 × 50 мм; железо (III) : индикаторные трубки 2 × 70 мм

Ион	Реагент	Содержание реагента в индикаторном порошке, мкмоль/г	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	S, мм (л/мг)
Cu (II)	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	0,2	0,3–5,6	7,2
		0,6	0,6–11,3	3,6
		1,9	1,5–30,0	1,4
		3,1	2,0–40,0	1,0
		15,6	15,0–300,0	0,1
Fe(III)	Ксиленоловый оранжевый	0,3*	—	—
		0,6*	—	—
		1,1	1,0–35,0	2,0
		2,1	1,0–40,0	1,4
		5,6	1,0–45,0	1,3
		10,0	5,0–80,0	0,8
		13,5	10,0–120,0	0,5

* В этих условиях не удается определить длину окрашенной зоны из-за недостаточной контрастности реакции.

Разработаны тест-методы определения металлов с использованием таблеток силохрома С-120, на которые нанесены гетероциклические азосоединения [73, 99–103]. Силикагель проявляет себя как средство для концентрирования ионов. В ряде случаев удалось достичь нижних границ определяемых содержаний на 2–3 порядка ниже допустимых концентраций ионов в объектах окружающей среды [99–105] (табл. 3.18). Примером может служить тест на кобальт с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом с нижней границей определяемых содержаний, равной 0,004 мг/л.

Вместо силикагеля была предложена смесь с сахарозой (25–30 %), содержащая органические реагенты (0,1–1,2 %). Таблетки (по 100 шт) помещают в ячейки миникомпаратора. При анализе определенный объем анализируемого раствора наносят на таблетку и развивающуюся окраску сравнивают со шкалой заранее приготовленных таблеток.

Например, в случае приготовления таблеток для определения нитрата смешивают 2,5 г сахарозы, 0,01 г 1-нафтилэтилендиамина и 0,1 г сульфаниловой кислоты в ацетоне, 0,9 г карбоновой кислоты и 6,5 г силикагеля. После удаления ацетона испарением к полученной массе добавляют 0,06 г цинковой пыли и тщательно перемешивают смесь, одновременно рас-

Таблица 3.17

Характеристики индикаторных трубок, выпускаемых ассоциацией «Экоаналитика» (г. Москва)

Определяемое вещество	Торговый номер	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	s_r, (*c*, мг/л)
Fe	ЭА-Fe-Тр, 14–99	0,05–50	0,33–0,07
Co(II)	ЭА-Co-Тр, 15–99	0,06–6,0	
Cu(II)	ЭА-Cu-Тр, 10–99	0,1–65	0,25–0,05
Cd(II)	ЭА-Cd-Тр, 11–99	0,3–3,0	0,3 (1,0)
Sn(II)	ЭА-Sn-Тр, 12–99	10–200	0,05 (40)
Cl^-	—	20–200	0,06 (100)
NO_3^-	ЭА-NO_3-ПТр, 1–99	10–80	—
NO_2^-	ЭА-NO_2-ПТр, 2–99	0,5–20	—
Сумма металлов	ЭА-Сумма металлов-Тр, 9–99	$(1–50)\cdot10^{-6}$ М	—
Cr(VI)	ЭА-Cr-Тр, 13–99	0,5–50	—
Серосодержащие восстановители	ЭА-Sred-ПТр, 3–99	3–330	—
Активный хлор	ЭА-Cl_2-ПТр, 4–99	0,5–3	—

Таблица 3.18

Тест-методы определения ионов металлов с использованием таблеток из силикагеля (силохром С-120), импрегнированных реагентами

Определяемый ион	Реагент	pH	Нижняя граница определяемых содержаний, мг/л
Co(II)	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	3–5	0,004
Hg(II)	Дитизон	3–5	0,003
Pd(II)	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	3–4	0,1
U(VI)	То же	6,9–8,2	0,1
	4-(2-Пиридилазо)резорцин*	5,8–8,2	0,1
	2-(5-Бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол	4,5–5,5	0,1

* На катионите КУ-2.

тирая ее. Из полученной смеси прессуют таблетки, которые помещают в ячейки компаратора. При использовании на одну из таблеток наносят каплю анализируемого раствора. В случае наличия нитратов появляется окраска от бледно-розовой до темно-вишневой. Ее сравнивают со стандартной шкалой, полученной аналогично с известными концентрациями нитрат-иона.

Можно упомянуть новый тест на нитриты [98, 104, 105]. Была использована обычная реакция азосочетания, но в качестве исходного веще-

ства для диазокомпонента был применен нетоксичный *n*-нитроанилин, а в качестве азокомпонента — резорцин или хромотроповая кислота. Использование последней позволило проводить стадию диазотирования и азосочетания при одном значении pH и при комнатной температуре без органических растворителей.

Разработаны тест-методики обнаружения Au(III) и Ag(I) на основании реакций восстановления до элементного состояния [106].

В качестве носителя для органических реагентов используют пенополиуретаны (ППУ) — вспененные полимеры на основе простых и сложных эфиров. Часть твердой фазы в них «заменена» газом, который находится в полимере в виде маленьких пузырьков-ячеек. Обычно газ занимает более 90 % от общего объема полимера. Если при синтезе 1/6 часть граней ячеек разрушается, образуются пенополиуретаны открыто-ячеистого типа, при этом поверхность, доступная для сорбируемых веществ, намного увеличивается. Пенополиуретаны могут удерживать хелатообразующие реагенты, неорганические осадители и ферменты. В результате сорбции или образования на поверхности окрашенных соединений ППУ приобретают цвет, характерный для этих соединений.

Тест-методы с использованием ППУ выполняются в трех вариантах. Первый основан на образовании окрашенного соединения в анализируемом растворе и последующей сорбции его немодифицированным пенополиуретаном. Во втором методе окрашенное соединение образуется непосредственно в фазе сорбента в результате взаимодействия между ним и гидрофобным реагентом, иммобилизованным на ППУ. И наконец, в третьем варианте определяемое вещество вступает в химическое взаимодействие с концевыми толуидиновыми группами ППУ.

Разработан способ модификации ППУ органическими реагентами, включающий предварительное пластифицирование таблеток ППУ и последующую их обработку небольшим объемом раствора реагента в ацетоне. Таблетки замачивают в три-*н*-октиламине (пластификатор) в течение суток, избыток ТОА удаляют высушиванием между листами фильтровальной бумаги. Затем на таблетку наносят 0,2–0,3 мл раствора иммобилизуемого реагента в ацетоне. После испарения ацетона таблетки можно использовать. Способ обеспечивает прочное удерживание реагентов и их равномерное распределение в таблетке. С применением ППУ и указанной методики модификации были разработаны тест-методы определения никеля и хрома (VI) [107–109]; с использованием первого варианта, без модификации, определяют кобальт (II), железо (III), титан (IV) [110], поверхностно-активные вещества [111, 112] и фенолы [113] (табл. 3.19). Чувствительность в случае второго варианта несколько ниже, однако селективность выше.

Никель определяется после сорбции из аммиачного буферного раствора (pH 9) ППУ, модифицированным диметилглиоксимом. Определе-

нию 0,08 мг/л никеля не мешают Ca, Mg, ацетат, тартрат в кратных количествах $5 \cdot 10^3$, фторид, аскорбат $1 \cdot 10^3$, Cd, Cu, Zn, гидрофосфат — 100, Pb — 10, Co — 2.

Хром (VI) определяли после взаимодействия его с иммобилизованным дифенилкарбазидом. При pH 1–5 таблетки окрашиваются в фиолетовый цвет. Определению 0,1 мг/л хрома не мешают Ca, Mg, хлорид, сульфат, гидрофосфат ($1 \cdot 10^3$), Cu, Zn 100, Co, Ni — 10.

Таблетки из ППУ — новый носитель для иммобилизации пероксидазы из корней хрена — использовали для разработки тест-методики определения 0,008–1000 мкМ ртутьорганических соединений (метил-, этил-, фенилртути) [123]. Определение этих токсичных веществ основано на их либеративном действии на фермент, ингибированный фенилтиомочевиной, в реакции окисления *о*-дианизидина или их влиянии на продолжительность индукционного периода в реакции окисления 3,3′,5,5′-тетраметилбензидина в присутствии диэтилдитиокарбамината натрия. Препарат пероксидазы, иммобилизованный на ППУ, сохраняет каталитическую активность в течение 1,5 лет, а в случае использования хроматографической бумаги — только 6 месяцев.

Предложены тесты для определения ряда ионов (табл. 3.20) с реагентами, закрепленными на пластифицированных открытых порах ППУ и представляющих собой кубики с длиной ребра 4 мм. Кубики встряхивают с 1–2 мл анализируемого раствора в течение 1–2 мин. Изменение цвета сравнивают со шкалой из кубиков.

Реагенты для тест-определений можно иммобилизовать и на других искусственных полимерных матрицах. Для определения железа (II) предложена поливинилхлоридная пленка с адсорбированным батофенантролином [122] или двунатриевой солью 2-(5-нитро-2-пиридилазо)-5-N-пропил-N-сульфопропиламино)фенола [123]. Пленку погружают в раствор при pH 3–6 на 5–20 мин, изменение окраски наблюдают визуально или на спектрофотометре. Пленки с адсорбированными реагентами получают путем введения индикаторов в растворы полимерных материалов [124, 125] или в процессе полимеризации [125, 126]. Так готовят тесты для определения pH, белков, кетонов, нитритов, Fe(II) [124, 126]. Пасты из поливинилацетата или поливинилпропионата, содержащие дипикриламинат магния, морин, использованы для определения калия, алюминия в кернах вращательного бурения по интенсивности возникающей окраски после нанесения пасты на анализируемую поверхность [127].

Разработана большая группа оптических систем на основе наполненных волокнистых материалов для определения следов металлов [128–130]. Сорбенты в виде мелкодисперсного порошка диаметром 5–10 мкм разных катионо- и анионообменников вводят в тонкие нити сечением 30–40 мкм полиакрилнитрильного волокна непосредственно при его формовании. Далее волокно обрабатывают раствором реагента, обычно применяемого

Таблица 3.19

Тест-таблетки на основе пенополиуретана (Объем анализируемого раствора 25 мл, масса таблетки 0,05 г)

Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Условия определения
Co(II)	0,1–4	Сорбция в виде тиоцианатных комплексов в присутствии 1 M NaF из 0,01 M HCl
Fe(III)	0,02–0,6	Сорбция в виде тиоцианатных комплексов из 1 M HCl
Ti(IV)	0,03–0,5	Сорбция в виде тиоцианатных комплексов в присутствии 1 M NaF из 1 M HCl
Cr(VI)	0,01–0,2	Сорбция из 1 M H_2SO_4 на ППУ, модифицированном дифенилкарбазидом
Ni(II)	0,2–4	Сорбция из аммиачного буферного раствора на ППУ, модифицированном диметилглиоксимом
Перхлорат	0,03–0,4	Взаимодействие с восстановленной формой $H_4SiMo_{12}O_{40}$, иммобилизованной на ППУ, в 4 M H_2SO_4
Бромат	0,3–20	Взаимодействие с восстановленной формой $H_4SiMo_{12}O_{40}$, иммобилизованной на ППУ, в 0,1 M H_2SO_4
Дихромат	0,1–9	Взаимодействие с восстановленной формой $H_4SiMo_{12}O_{40}$, иммобилизованной на ППУ. в 1 M H_2SO_4
Нитрит	0,3–5,0	Взаимодействие с ППУ в 1 M HCl
Фенолы	0,01–0,80	Сорбция в виде азосоединений из 0,2 M Na_2CO_3 в присутствии цетилтриметиламмония
Нитрофенолы	0,005–0,05	Сорбция из водного раствора на ППУ, модифицированном цетилтриметиламмонием
1-Нафтол	0,02–0,4	Сорбция в виде азосоединения из 0,2 M Na_2CO_3
Катионные ПАВ	0,4–10	Сорбция в виде ассоциатов с бромфеноловым синим из 0,4 M Na_2CO_3
Анионные ПАВ	1–30	Сорбция в виде ассоциатов с $[Fe(Phen)_3]^{2+}$
Анилин	0,04–0,4	Сорбция в виде азосоединения из 0,2 M Na_2CO_3 с последующей обработкой ППУ 30%-ным раствором $[(C_4H_9)_4N]OH$
Активный хлор	0,2–8,0	Взаимодействие с ППУ в 0,1 M H_2SO_4
Аскорбиновая кислота	0,3–2,4	Взаимодействие с окисленной формой $H_4SiMo_{12}O_{40}$, иммобилизованной на ППУ, в 1 M HCl

Таблица 3.20

Тест-кубики на основе пенополиуретана в тест-методах

Определяемый ион	Реагент на ППУ	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Литература
Cd(II)	Дитизон	0,1–10	96
Co(II)	Амберлит LA-1, тиоцианат	0,3–500	115
Cr(VI)	Дифенилкарбазид	0,1–5,0	116
Cu(II)	Диэтилдитиокарбаминат,	0,02–10	96, 115, 117
	диацетилмонооксимбензтиазолилгидразон	0,1–20	118
Fe(III)	Аламин-336, тиоцианат	0,1–20	119
Ni(II)	Диметилглиоксим	0,05–50	120
Pb(II)	Дитизонат цинка	0,2–100	115
Pd(II)	Диацетилмонооксимбензтиазолилгидразон	0,5–50	118
Hg(II)	Дитизонат свинца	0,2–10	121

для фотометрического определения того или иного элемента. Происходит закрепление реагента на ионообменнике сорбционными силами. В зависимости от природы ионообменника и реагента последний может утратить свои свойства реагировать с данным неорганическим ионом (блокируется реакционный центр молекулы реагента) или неодинаково изменять свою реакционную способность по отношению к разным ионам. Таким образом, варьируя природу ионообменника и реагента, а также условия реакции, удается отыскать наиболее избирательную систему для сорбции и определения данного катиона металла. Через полученный материал с иммобилизованным реагентом, взятым в виде диска, пропускают анализируемый раствор. Измерение оптического сигнала осуществляется методом спектроскопии диффузного отражения или визуально. В табл. 3.21 представлены характеристики тест-методов определения ионов металлов при визуальной оценке концентрации. Время анализа составляет 10 мин, погрешность 20–60 %.

3.5. Обычные ампулы и капельницы

Готовые растворы или органические растворители для тест-определений хранят и продают в запаянных ампулах или капельницах. В запаянных ампулах обычно хранят органические растворители, концентрированные кислоты и для одного анализа, как правило, используют все содержимое ампулы. Так, например, тест-система на наркотики [131] представляет собой полиэтиленовые пеналы с полупрозрачными реакционными

Таблица 3.21

Основные характеристики тест-методов определения тяжелых металлов [128–130]

Определяемый ион	Реагент	Изменение цвета диска	Диапазон определяемых содержаний, мг/л
Cr(VI)	Дифенилкарбазид	Белый — сиреневый	0,01–0,25
Co(II)	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	Оранжевый — зеленый	0,05–0,5
Zn(II)	Дитизон	Оранжевый — кремовый	0,1–0,5
Cu(II)	Диэтилдитиокарбаминат	Белый — желтый	0,05–1
Ni(II)	Диметилглиоксим	Белый — красный	0,1–1
Fe(III)	Тиоцианат калия	Белый — красный	0,1–1
Th(IV)	Арсеназо III	Сиреневый — зеленый	0,01–0,08
Pd(II)	Нитрозодиэтиланилин	Желтый — красный	0,01–0,1
U(VI)	Арсеназо III	Сиреневый — голубой	0,1–0,5

контейнерами, стеклянными ампулами, заполненными химическими реактивами, и полиэтиленовыми держателями. При нажатии на держатели ампулы разрушаются и их содержимое поступает в реакционный контейнер, в который предварительно помещена проба исследуемого объекта. Результаты тестирования считаются положительными, если основной цвет реакционной смеси совпадает с цветной меткой на пакете. Перечень тестов на отдельные группы наркотических средств и химический состав реагентов в ампулах представлен в табл. 9.2 [131].

Большим разнообразием отличаются наборы, основанные на растворах реагентов в капельницах. Фирма «Мерк» выпускает наборы для анализа Aquaquant®, Aquamerck®, Microquant® и Spectroquant®, фирма Macherey-Nagel — Visocolor® comparator, Visocolor® alpha, Visocolor® ECO и Visocolor® HE [132, 133].

Названные системы основаны на колориметрии, сравнении окрасок. В системе Aquamerck® используют пробирку, реактивы вносят специальной капельницей. Окраску растворов в пробирках сравнивают со шкалой, нанесенной на картон; пробирки рассматривают сверху вниз. Система Aquaquant® аналогична системе Aquamerck®, но за счет увеличения оптического пути при оценке степени окраски она обеспечивает более высокую чувствительность — в 10–100 раз выше по сравнению с Aquamerck®. В системе Microquant® пробирки рассматривают сбоку в простом компараторе, шкала которого нанесена на вращающийся диск.

В системе Visocolor® comparator используют стеклянные кюветы-пробирки, разделенные пополам, на одной половине нанесена цветная шкала, в другую наливается анализируемая жидкость и добавляются из капельницы необходимые реагенты, после перемешивания сравнивают полученную окраску жидкости с цветной шкалой.

Таблица 3.22

Диапазоны определяемых содержаний некоторых веществ в воде при использовании систем фирм Merck и Macherey-Nagel

Компонент	Visocolor®			Aquaquant®	Microquant®	Spectroquant®
	ECO	Comparator	HE			
NH_4^+	0,2–3,0	0,2–10,0	0,02–0,5	0,025–0,4	0,2–8,0	0,01–3,5
Cu(II)	0,1–1,5	0,1–3,0	0,04–0,5	0,05–0,5	0,3–10,0	0,05–8,0
CN^-	—	0,05–1,0	0,002–0,04	0,002–0,03	0,03–5,0	0,002–0,5
Cl_2	0,1–2,0	0,1–2,0	0,02–0,6	0,01–0,3	0,1–2,0	0,05–5,0
SO_4^{2-}	—	25–200	—	25–300	25–300	10–600
PO_4^{3-}*	0,2–5,0	0,1–1,5	0,01–0,25	0,015–0,14	0,2–3,0	0,02–5,0

*В пересчете на фосфор.

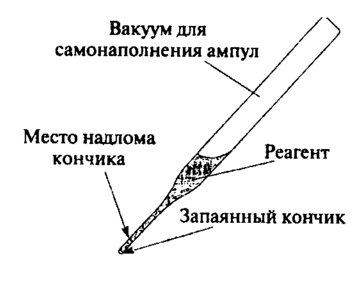
В системах Spectroquant® и Visocolor® для оценки интенсивности возникающей окраски анализируемого раствора после добавления в него реактивов используют портативные фотометры.

В качестве примера в табл. 3.22 приведены диапазоны определяемых содержаний некоторых ионов с использованием различных систем.

Наибольшей чувствительностью обладают системы Visocolor® HE, Aquaquant® и Spectroquant®.

3.6. Самонаполняющиеся ампулы

Эти ампулы запатентованы, изготавливаются и продаются американской фирмой CHEMetrics [134–137]. Они содержат растворы реагентов и вспомогательных веществ в нужном количестве. Ампулы с оттянутым и надрезанным кончиком готовят под вакуумом, внутри они содержат немного инертного газа. Когда ампулы опускают в стакан с анализируемой жидкостью, конец ампулы при небольшом нажатии отламывают, и определенный объем анализируемой жидкости поднимается в ампулу за счет вакуума в ней. Проходит химическая реакция, ее результат оценивают либо визуально, используя компараторы, либо с помощью прибора — фотометра карманного типа.



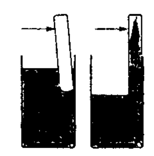


Рис. 3.14. Принцип использования самонаполняющихся ампул

Системы CHEMets® и VACUettes® предусматривают визуальную оценку, система Vacu-vials® — инструментальную.

Методику использования самонаполняющихся ампул поясняют рис. 3.14 и 3.15.

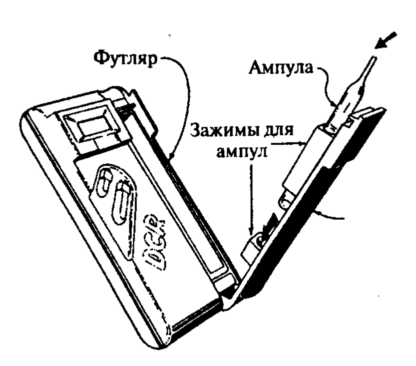


Рис. 3.15. Комплект самонаполняющихся ампул системы CHEMets®

При определении низких концентраций (менее 1 мг/л) в системах CHEMets® и VACUettes® используют цилиндрический компаратор, где рассматривают интенсивность окраски по всей длине ампулы, а при более высоких концентрациях (более 1 мг/л) используют плоский компаратор, где ампулы рассматривают сбоку. Систему VACUettes® используют для анализа концентрированных растворов. В ампулу через специальный капилляр набирают небольшое количество анализируемой жидкости и затем полностью ампулу заполняют разбавляющим раствором.

В системах CHEMets® и VACUettes® используют ампулы диаметром 7 мм, а в системе Vacu-vials® 13 мм.

Самонаполняющиеся ампулы фирмы CHEMetrics широко используются в практике анализа. Часто их применяют, например, для определения низких содержаний растворенного кислорода (в энергетике), для анализа природных, сточных вод, контроля технологических процессов, а также в системе образования. Фирма производит наборы для определения общей щелочности и жесткости воды, аммония, хлоридов, цианидов, меди, железа, формальдегида, нитратов, нитритов, фенола, цинка и многих других компонентов. Наборы обычно рассчитаны на определенный интервал концентраций. В качестве примера в табл. 3.23 приведены данные из каталога фирмы (1999 г.), относящиеся к определению некоторых компонентов с использованием различных систем.

Наибольшей чувствительностью обладают системы CHEMets® и VACUettes.

Таблица 3.23

Диапазоны определяемых содержаний (мг/л) некоторых веществ в воде при использовании самонаполняющихся ампул

Определяемое вещество	Реагент	CHEMets®	Vacu-vials®	VACUettes®
NH_4^+	Реактив Несслера	0,05–1,0 1,0–10,0 0,2–2,0	0,2–7,0 0,4–14,0	1,25–25 25–250 2,5–50
		2,0–10,0		50–500 5–100 100–1000 50–1000 1000–10000
Cl_2	Диалкил-*п*-фенилендиамин	0,02–0,2 1,0–10,0	0,1–4,0 0,2–14,0	1,25–25 25–250 2,5–50 50–500 5–100 100–1000 1000–10000
Cr(IV)	Дифенилкарбазид	0,05–1,0 0,05–1,0 1,0–5,0	0,1–7,0	1,25–25 25–125 2,5–50 50–250 5–100 100–500 50–1000 1000–5000
Cu(II)	Батокупроин	0,05–1,0 1,0–10,0 0,1–1,0	0,1–7,0 0,2–14,0	—
Фенол	4-Аминоантипирин	0,05–1,0 0,05–12,0	0,25–8,0 0,5–16,0	1,25–25 1,25–300 2,5–50 2,5–600 5–100 5–1200 50–1000 50–12000
Fe(II, III)	1,10-Фенантролин	0,05–1,0 1,0–10,0 0,1–1,0	0,08–2,5	1,25–25 25–250 2,5–50 50–500 5–100 100–1000 50–1000 1000–10000

3.7. Наборы для титрования

В тест-титровании анализируемую жидкость помещают в стеклянный флакон, добавляют индикатор и при перемешивании по каплям раствор титранта из капельницы или градуированного шприца до изменения цвета индикатора. Содержание нужного компонента определяют как по числу добавленных капель титранта, так и по объему титранта, измеренного с помощью шприца.

Фирмой Macherey-Nagel предложены системы для титрования Visocolor® ECO titration, Visocolor® titration [133]. В первой системе концентрацию определяют по числу капель, во втором — по объему титранта. Аналогичные наборы предлагает фирма «Мерк» (Aquamerck®) [132].

В системе Titrets® фирмы CHEMetrics для титрования использованы самонаполняющиеся ампулы с капилляром [135]. В ампуле находится раствор индикатора. Ампулу помещают в специальное устройство, конец капилляра опускают в анализируемую жидкость. Нажатием рычага на устройстве дают возможность анализируемому раствору порциями поступать в ампулу. После каждой порции содержимое ампулы перемешивают, снова добавляют титрант, перемешивают и так поступают до изменения цвета индикатора в ампуле. Концентрацию определяют по объему раствора в ампуле (рис. 3.16).

Тест-титрование использовано для определения кислотности и щелочности, кальция, карбонатной жесткости, хлоридов, общей жесткости, кислорода, сульфитов (табл. 3.24).

Таблица 3.24

Диапазоны определяемых содержаний, индикаторы и титранты в системах для анализа воды фирм Merck и CHEMetrics

Определяемый компонент или параметр	Индикатор	Титрант	Aquamerck®	Visocolor® Titration
Кислотность	Фенолфталеин	NaOH	0,1–10,0 мМ	0,2–7 мМ
Щелочность	Метиловый красный	HCl	0,1–10,0 мМ	0,2–7,0 мМ
Карбонатная жесткость	То же	HCl	0,1–35 мМ	0,2–7,0 мМ
Cl^-	Fe(III)	$Hg(SCN)_2$	2–250 мг/л	5–500 мг/л
Общая жесткость	Кальцихром	ЭДТА	0,1–35 мМ	0,01–3,6 мМ
SO_3^{2-}	Крахмал	Иодат	0,3–50 мг/л	2–200 мг/л

3.8. Разные средства

Многослойные пленочные системы Многослойные пленочные системы предложены для определения глюкозы [138] и в дальнейшем мочевины, амилазы, билирубина и триглицеридов [139, 140] в сыворотке крови. Они состоят как минимум из двух слоев. Верхний, на который помещается анализируемая жидкость, обычно состоит из пористого слоя диоксида титана (для лучшего отражения лучей света при наблюдении окраски с нижней стороны). Затем следует слой, содержащий реагенты. Здесь может быть несколько слоев, в зависимости от используемой реакции. Для предотвращения преждевременных реакций в этих слоях их разделяют полупроницаемыми мембранами из ацетата целлюлозы. Нижним слоем служит прозрачный полимерный материал. Определение мочевины основано на реакциях:

$$H_2N{-}CO{-}NH_2 + H_2O \xrightarrow{\text{уреаза}} 2NH_3 + CO_2$$
$$NH_3 + HR \longrightarrow NH_4^+ + R,$$

где R — бромкрезоловый зеленый.

Анализируемый раствор проходит через слой диоксида титана и попадает в реагентный слой. Образующийся в реагентном слое аммиак диффундирует через полупроницаемую мембрану в индикаторный слой, где появляется характерная окраска индикатора. Наблюдают окраску через прозрачное полимерное основание.

Принцип многослойных устройств использован в системах для клинического анализа Eastman Kodak Ektachem®, Fuji Drichem®, в которых регистрация аналитического сигнала осуществляется с помощью отражательных микрофотометров.

Карандаши и ручки для тестирования. Эти устройства представляют собой стержни, спрессованные из смеси реагентов со связующим (обычно сульфат бария).

Например, карандаши для обнаружения нервно-паралитических отравляющих веществ состоят из 80 % 4,4'-бис(диэтиламино)бензофеноноксима, 10 % цианида натрия и 10 % сульфата бария. В присутствии паров табуна и зарина при концентрациях менее 1 мкг/л штрихи, нанесенные этими карандашами, за 1 мин окрашиваются в цвета от оранжевого до красного [141].

Карандаши для определения люизита состоят из тиокетона Михлера и сульфата бария. Бледно-коричневая окраска таких карандашей при соприкосновении с жидким люизитом или при наличии в воздухе высоких концентраций его паров изменяется на сине-зеленую [141].

Запатентовано устройство для оперативного колориметрического тест-определения следов металлов на поверхности [142]. Это цилиндрический пластиковый корпус и рабочая головка (тампон) на нем из волокнистого материала. Корпус заполнен инертным материалом — носителем,

на который нанесен реагент, и содержит внутри одну или несколько тонкостенных стеклянных ампул с растворителем-активатором или раствором красителя. При перегибании корпуса ампулы внутри корпуса разбиваются, содержащаяся в них жидкость пропитывает носитель и смачивает тампон. Смоченный тампон приводится в контакт с изучаемой поверхностью; если присутствует определяемый элемент, на тампоне или в объеме корпуса появляется характерная окраска.

Литература к главе 3

1. *Bishop E.* Indicators. Pergamon, Oxford, 1972.
2. *Macho H. K., Hungenberg K. D.* US Pat. 5096836, 1992.
3. *Arai F., Yazawa K., Takeuchi H., Kitajima M.* US Pat. 4783315, 1988.
4. *Jina A., Larson L., Smith J.* US Pat. 5526120, 1996.
5. *Rapkin M.* US Pat. 4301115, 1981.
6. *Weisz H., Lepper H.* // Anal. Chim. Acta, 1985, **172**, 265.
7. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, 532.
8. *Osnowski C.* Pol. Pat. 92803, 1977.
9. *Lange H. R., Geisler E., Werner W.* Ger. Pat. 3048799, 1982.
10. *Lange H., Rittersdorf W., Rey H. G., Rieckmann P.* US Pat. 3802842, 1978.
11. *Andersen H. P.* US Pat. 3511608, 1970.
12. *Blake K. A., Christner J. E., Lucchese L. J.* PCT (WO), 92/177768, 1992.
13. *Matsumoto H.* Jpn. Pat. 48–14273, 1973.
14. *Островская В. М.* Пат. РФ 2009486. БИ 1994 № 5.
15. *Blake K. A., Christner J. E., Lucchese L. J.* US Pat. 5330715, 1994.
16. Merckoquant®. Chemical microchips for analysis you take in your stride, Merck KgaA, 1999.
17. *Clifford H.* US Pat. 3510263, 1970.
18. *Orley C.* Fr. Pat. 1603510, 1971.
19. *Ly Uy-Yu.* US Pat. 4654310, 1987.
20. *Попов Б. А.* АС СССР 205360. БИ 1967, № 23.
21. *Gunkel W., H. Krauß.* Ger. Pat. 3616105, 1987.
22. Jpn. Pat. 80–147174, 1980.
23. *Bauer R., Rupe C. O., Rosenfield R. G.* Ger. Pat. 2015271, 1970.
24. *Hammond L.* UK Pat, 2201241, 1988.
25. *Ostrovskaya V. M.* // Fresenius' J. Anal. Chem., 1998, **361**, 303.
26. *Островская В. М., Иванов О. В.* // Высокочистые вещества, 1987, № 4, 178.
27. *Островская В. М.* Реактивные индикаторные средства для многоэлементного тестирования. М.: 1-я Образцовая типография, 1992. 35 с.
28. *Островская В. М.* Пат. РФ 2095779. БИ 1997, № 31.
29. *Шелковая Т. Н., Фетисова С. А., Островская В. М., Голиков Н. А., Аксенова А. С.* АС СССР 732739. БИ 1980, № 17.
30. *Чернявский Г. Г., Кравченко М. С., Буштец С. П.* АС СССР 1386893. БИ 1988, № 13.

31. *Амелин В. Г.* Пат. РФ 2119666. БИ 1998, № 27.
32. *Амелин В. Г., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, 411.
33. *Амелин В. Г.* Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1998.
34. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1998, **53**, 868.
35. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1999, **54**, 651.
36. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1999, **54**, 753.
37. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1999, **54**, 1088.
38. *Hais J., Macek K., Eds.* Papirova Chromatografie. Prague, 1959.
39. *Hashimoto Y., Mori L.* // J. Pharm. Soc. Jap., 1952, **72**, 1532.
40. *Амелин В. Г.* Пат. РФ 2093823. БИ 1997, № 29.
41. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1998, **53**, 958.
42. *Амелин В. Г.* Пат. РФ. 2103677. БИ 1998, № 3.
43. *Амелин В. Г.* Пат. РФ 2103678. БИ 1998, № 3.
44. *Ольшанова К. М., Копылова В. Д., Морозова Н. М.* Осадочная хроматография. М.: Изд. АН СССР, 1963.
45. *Амелин В. Г., Березкин В. Г.* Пат. РФ 2161304, 1999.
46. *Березкин В. Г., Амелин В. Г., Колодкин И. С., Родионов А. А.* // J. Planar Chromatogr., 2000, **13**, 254.
47. *Geiss F.* Fundamentals of Thin-Layer Chromatography (Planar Chromatography). Heidelberg: Huetig Verlag, 1987.
48. *Тананаев Н. А.* Капельный анализ. М.—Л.: Госхимиздат, 1954.
49. *Амелин В. Г., Колодкин И. С.* // Журн. аналит. химии, 2001, **56**, 120.
50. *Cammann K.* DE Patent, 1998, Application 19839705.4.
51. *Starp H., Bushmann N., Cammann K.* // Fresenius' J. Anal. Chem., 2000, **368**, 203.
52. *Амелин В. Г., Спирин А. В.* Пат. РФ 2058547. БИ 1996, № 11.
53. *Амелин В. Г., Гришина Е. П.* // Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология, 1997, № 5, 50.
54. *Glad C., Grubb A. O.* // Anal. Biochem., 1978, **85**, 180.
55. *Litman D. J., Hanlon T. M., Ullman E. F.* // Anal. Biochem., 1980, **106**, 223.
56. *Zuk R. F., Ginsberg V. K., Houts T., Rabbie J., Merrick H., Ullman E. F., Fisher M. M., Sizto C. C., Stiso S. N., Litman D. J.* // Clin. Chem. (Washington, DC), 1985, **31**, 1144.
57. *Шеховцова Т. Н., Чернецкая С. В., Никольская Е. Б., Долманова И. Ф.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, 862.
58. *Шеховцова Т. Н., Чернецкая С. В., Белкова Н. В., Долманова И. Ф.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, 538.
59. *Shekhovtsova T. N., Muginova S. V., Bagirova N. A.* // Anal. Chim. Acta, 1997, **344**, 145.
60. *Гудзенко Л. В., Панталер Р. П., Авраменко Л. И., Бланк А. Б.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, 993.
61. *Beklemishev M. K., Petrova Yu. Yu., Dolmanova I. F.* // Analyst (Cambridge, UK), 1999, **124**, 1523.
62. *Beklemishev M. K., Stoyan T. A., Dolmanova I. F.* // Analyst (Cambridge, UK), 1997, **122**, 1161.

63. *Chaimaneewong K., Nakamura E., Namiki H.* // Sci. Rep. Yokohama Nat. Univ., 1988, Sec. 1, № 35, 45.
64. *Morosanova E. I., Velikorodnyi A. A., Zolotov Yu. A.* // Fresenius' J. Anal. Chem., 1998, **361**, 305.
65. *Великородный А. А., Моросанова Е. И.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, 808.
66. *Моросанова Е. И., Великородный А. А., Резникова Е. А., Кузьмин Н. М.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, 423.
67. *Моросанова Е. И., Резникова Е. А., Великородный А. А., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 2001, **56**, 195.
68. *Великородный А. А., Моросанова Е. И., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, 1105.
69. *Моросанова Е. И., Великородный А. А., Мышлякова О. В., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 2001, **56**, 320.
70. *Марченко Д. Ю., Моросанова Е. И., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1999, **54**, 455.
71. *Zaporozhets O. A., Petruniock N. I., Sukhan V. V.* // Talanta, 1999, **49**, 865.
72. *Zaporozhets O. A., Petruniock N. I., Bessarabova O., Sukhan V. V.* // Talanta, 1999, **49**, 899.
73. *Иванов В. М., Кузнецова О. В.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, 498.
74. *Морозко С. А., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, 629.
75. *Kobayasi, Takeno H.* // Kogyo Josui, 1965, № 85, 36.
76. *Figg J. M.* // Concrete (London), 1975, № 9, 38.
77. *Headley V. E.* // Feedstuffs, 1967, № 8, 60.
78. *Headrick T. I., Schanderl S. H.* // J. Dairy Sci., 1966, **49**, № 1, 114.
79. *Sloan J. M., Beevers G., Baxter F. E.* // Clin. Chem. (Winston-Salem, NC), 1984, **30**, 1705.
80. *Gleisberg J.* Ger. Pat. 2620923, 1977.
81. *Gleisberg J.* Ger. Pat. 2720073, 1979.
82. *Habenstein K., Kohl H., Walch A.* Ger. Pat. 3043608, 1982.
83. *Chiba A., Ogawa T.* // Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku, 1988, **56**, 630.
84. *Goshima F., Ichihara I.* // Bunseki Kagaku, 1981, **30**, 796.
85. *Kuselman I., Kuyavskaya B. I., Lev O.* // Anal. Chim. Acta, 1992, **256**, 65.
86. *Kuselman I., Lev O.* // Talanta, 1993, **43**, 749.
87. *Zolotov Yu. A.* // Ann. Chim. (Paris), 1997, **87**, 285.
88. *Максимова И. М., Кухто А. А., Моросанова Е. И., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, 628.
89. *Максимова И. М., Кухто А. А., Моросанова Е. И., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, 1090.
90. *Марченко Д. Ю., Моросанова Е. И., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, 1162.
91. *Марченко Д. Ю., Морозкин И. А., Моросанова Е. И., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, 1167.
92. *Morosanova E. I., Kuz'min N. M., Zolotov Yu. A.* // Fresenius' J. Anal. Chem., 1997, **357**, 853.

93. *Андреев В. Р., Плисс Н. С., Моросанова Е. И., Золотов Ю. А.* // Науч. приборостроение, 1999, **9**, № 3, 116.
94. *Моросанова Е. И., Великородный А. А., Никулин И. В., Пуганова Е. А., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, 486.
95. *Азарова Ж. М., Моросанова Е. И., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, 714.
96. *Hamza A. G., Farag A. B., Al-Herthani A.* // Microchem. J., 19854, **32**, 13.
97. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, 266.
98. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* Пат. РФ 2038579. БИ 1995, № 18.
99. *Морозко С. А., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, 629.
100. *Иванов В. М., Морозко С. А., Качин С. В.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, 857.
101. *Иванов В. М., Морозко С. А., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1993, **48**, 1389.
102. *Иванов В. М., Массуд С.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1993, **34**, 572.
103. *Иванов В. М., Массуд С.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1994, **35**, 350.
104. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, 268.
105. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1992, **33**, 63.
106. *Иванов В. М., Ерохина Н. В.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1994, **35**, 269.
107. *Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А., Косырева О. А., Рунов В. К., Фролова Е. С.* Пат. РФ 1803837. БИ 1993, № 11.
108. *Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А., Косырева О. А., Рунов В. К., Фролова Е. С.* Пат. РФ 1803838. БИ 1993, № 11.
109. *Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А., Косырева О. А., Рунов В. К., Фролова Е. С.* Пат. РФ 1803839. БИ 1993, № 11.
110. *Dmitrienko S. G., Kosyreva O. A., Runov V. K., Zolotov Yu. A.* // Mendeleev Comm. 1991, № 2, 75.
111. *Дмитриенко С. Г., Пяткова Л. Н., Бахаева Л. П., Рунов В. К., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, 493.
112. *Дмитриенко С. Г., Пяткова Л. Н., Рунов В. К.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, 600.
113. *Dmitrienko S. G., Myshak E. N., Runov V. K., Zolotov Yu. A.* // Chem. anal. (Warsaw), 1995, **40**, 291.
114. *Veselova I. A., Shekhovtsova T. N.* // Anal. Chim. Acta, 1999, **392**, 151.
115. *Braun T., Farag A. B.* // Anal. Chim. Acta, 1974, **73**, 301.
116. *Farag A. B., El-Wakil A. M., El-Shahawi M. S.* // Analyst (Cambridge, UK), 1981, **106**, 809.
117. *Braun T., Navratil J. D., Farag A. B.* Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science and Technology. Boca Raton: CRC Press, 1985.
118. *Farag A. B., Morsi M. A., Ibrahim S. A.* // Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem., 1986, 25A, 882.

119. *Farag A. B., El-Wakil A. M., El-Shahawi M. S.* // Ann. Chim. (Rome), 1982, **72**, 103.
120. *Farag A. B., El-Wakil A. M., El-Shahawi M. S.* // Talanta, 1982, **32**, 789.
121. *Farag A. B., Hassouna M. E., Abdel-Rahman M. H.* // Bull. Soc. Chim. Belg., 1987, **96**, 147.
122. *Tanaka T., Hiiro K. Z.* // Anal. Chem., 1975, **15**, **275**.
123. *Katsuyama H.* US Pat. 5186894, 1993.
124. *Lucas R.* Austr. Pat. 360961, 1981.
125. *Jaunakais I.* US Pat. 5620658, 1997.
126. *Bullard W. A., Stahlman D. B.* US Pat. 3963442, 1976.
127. *Hennige W., Pflug H. D.* Ger. Pat. 1243422, 1967.
128. *Швоева О. П., Дедкова В. П., Гитлитц А. Г., Саввин С. Б.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, 89.
129. *Дедкова В. П., Швоева О. П., Саввин С. Б.* // Заводск. лаборатория, 1998, **64**, № 3, 11.
130. *Дедкова В. П., Швоева О. П., Саввин С. Б.* // Заводск. лаборатория, 1998, **64**, № 12, 7.
131. *Сорокин В. И., Гаевский А. В., Дегтярев Е. В., Волков С. К.* Использование экспресс-тестов при исследовании наркотических и сильнодействующих средств. М.: Экспертно-криминалистический центр МВД РФ, 1996. 72 с.
132. Aquamerck®. Aquaquant®. Microquant®. Ferdgtests für die Mobile Analytik, E. Merck, Darmstadt, 1993.
133. Rapid Tests, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, 2000.
134. US Pat. 3634038.
135. US Pat. 4332769.
136. US Pat. 4537747.
137. US Pat. 4569780.
138. *Curme H., Columbus R. L., G. M. Dappen et al.* // Clin. Chem. (Winston-Salem, NC), 1978, **24**, 1335.
139. *Spayd R. W., Bruschi B., B. A. Burdick et al.* // Clin. Chem. (Winston-Salem, NC), 1078, **24**, 1343.
140. *Ohkubo A., Kamei S., Yamanaka M., Arai F., Kitajima M., Kondo A.* // Clin. Chem. (Winston-Salem, NC), 1981, **27**, 1287.
141. *Александров В. Н., Емельянов В. И.* Ядовитые газы. М., 1990.
142. *Stone Marcia J.* US Pat. 5039618, 1991.

Глава 4

Системы регистрации

4.1. Требования к системам и их классификация

Общие требования к системам регистрации в тест-методах — это простота, быстрота, малые размеры и вес, автономность (электропитание от батарей). Длительное время тест-методы включали главным образом визуальное обнаружение и определение; в основном это оценка цвета, его тона, интенсивности окраски или длины окрашенной зоны. Следующим этапом было использование простых устройств для сравнения и измерения окраски — компараторов и колориметров. В последнее время благодаря успехам микроэлектроники и других областей физики и техники появилась возможность создавать портативные приборы (практически карманного типа) — фотометры, рефлектометры, люминометры, турбидиметры. Недавно стали использовать подходы и методологию цветометрии. Кроме того, использовались и используются несложные устройства для титрования.

4.2. Визуальные методы

По распространенности эти методы остаются в тест-методах, вероятно, основными: они самые дешевые и простые. Очень известным способом является оценка изменений окраски при взаимодействии тест-средства с определяемым компонентом. Пример — это определение величины pH индикаторными бумажными полосками, появление окрашивания в трубке при обнаружении паров алкоголя в выдыхаемом воздухе водителей автомобилей или измерение длины окрашенной зоны в трубке фирмы Дрэгер, применяемой для определения хлороформа в воздухе химического предприятия.

Из этих примеров видно, что визуальные методы используют как для обнаружения веществ (пары алкоголя), так и для полуколичественного, а подчас и количественного определения. В последнем случае требуется градуирование; часто применяют, например, цветные шкалы (рис. 4.1) или шкалу длин, нанесенную непосредственно на индикаторную трубку (рис. 4.2).



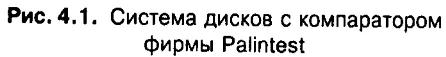


Рис. 4.1. Система дисков с компаратором фирмы Palintest



Рис. 4.2. «Цветная авторучка» фирмы Dr. Lange

К визуальным методам относятся так называемый капельный анализ, особенно если он осуществляется не в обычном лабораторном варианте.

Точность визуальных методов чаще всего не очень высока, иногда ответ качественных испытаний лежит на границе между «да» и «нет», а воспроизводимость количественных измерений оценивают величиной не лучше 10 %. Однако это не умаляет значения визуальных методов.

4.3. Визуально-колориметрические методы

В сущности это тоже визуальные методы, но в данном случае используется не только человеческий глаз, но также дополнительный аппарат — компаратор или колориметр. Обычный прием здесь — компенсация окрасок.

Такой подход используется в некоторых системах фирмы «Мерк», например, в системе «Аквамерк» (Aquamerck), в ее колориметрическом варианте. Один или большее число реагентов, которые дают цветную реакцию с определяемым веществом, вводят в анализируемую жидкую пробу (в специальных пробирках). Возникает окраска, интенсивность которой зависит от концентрации целевого компонента. Интенсивность окраски сравнивают со шкалой на водоустойчивой карточке. На карточках напечатаны окраски разного тона и интенсивности и соответствующие концентрации. Перемещая пробирку с образцом вдоль цветной карты, находят соответствующую окраску (рис. 4.3). Для этой цели используется скользящий компаратор, который позволяет автоматически оценивать окраску изучаемого образца путем сравнения ее с окраской стандартов. В дополнение к окрашенным карточкам имеются специальные сосуды с участками для сравнения окрасок.

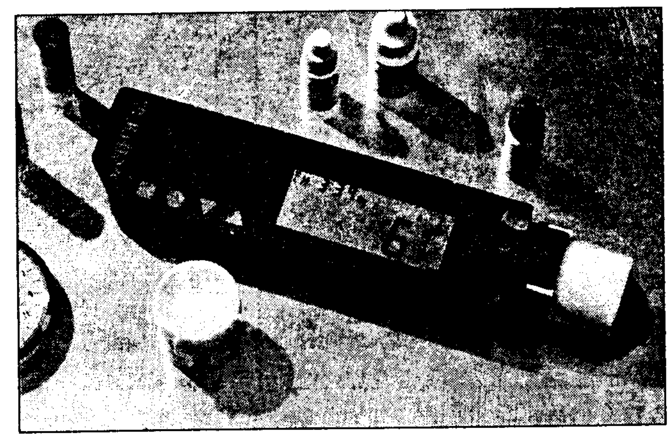


Рис. 4.3. Рефлектометр DTECHTOK (Merck)

В системе «Аквамерк» имеются колориметрические методики для определения остаточной жесткости воды, pH, аммиака, хлора, формальдегида, железа, магния, нитрата, нитрита и фосфата.

Фирма Palintest (Великобритания) выпускает тест-системы, включающие компаратор с дисками, кюветы квадратного сечения и реагенты в таблетках, упакованных, как лекарства, в блистеры. Тест-систему легко использовать даже случайному человеку: анализируемую воду вводят в ячейку, вводят туда таблетку реагента, помещают в компаратор и оценивают окраску против подходящего диска. Окрашенные диски имеются для широких интервалов испытуемых параметров воды. Каждый диск предназначен для отдельного компонента — аммиака, нитрата и т. д. (рис. 4.1).

Диски изготавливают по технологии, позволяющей печатать цвета на основе более двух миллионов различных оттенков с использованием специальных чернил и светоустойчивых материалов; со временем цвета практически не меняются.

4.4. Использование более сложных, но компактных приборов

В настоящее время создано много аналитических приборов карманного типа с автономным электропитанием, простых в использовании. Их можно условно разделить на две группы.

Приборы первой группы более или менее универсальны, их используют в комбинации с тест-наборами в качестве измерительных инструментов. Другими словами, такие приборы являются частью системы,

включающей две части — «внутреннюю» (сам прибор) и «внешнюю» (тест-средства). Методика находится вне прибора. В контексте этой книги нас прежде всего интересуют именно такие приборы.

Вторую, по-видимому, более обширную группу составляют портативные приборы, в которых конкретная методика определения вещества «зашита» в сам прибор, он не требует периферийной «химии». Такие приборы являются большей частью анализаторами узкоцелевого назначения. Они также очень просты в использовании, даже иногда проще, чем устройства первой группы. Некоторые приборы данного типа будут рассмотрены ниже.

По мере совершенствования инструменты второй группы будут становиться все более универсальными. Уже сейчас имеются карманные анализаторы, позволяющие определять несколько газов: они снабжены сенсорами на разные газы. В принципе, приборы второй группы имеют больше перспектив к развитию и распространению.

Само понятие тест-методов будет со временем изменяться и подразумевать простое, не требующее высокой квалификации определение с помощью простого устройства (прибора), независимо от того, есть «периферийная химия» или ее нет; точнее — если химия останется, она будет предпочтительно в самом приборе. Различия между тест-средствами, мини-, а также и микроанализаторами будут стираться.

Что касается микроприборов, в первую очередь на микроэлектронном чипе, то это, как можно думать, будут и узкоцелевые микроанализаторы, и многопараметрические приборы — для хроматографии, капиллярного электрофореза, проточно-инжекционного анализа и т. д.

Рассмотрим теперь некоторые конкретные приборы.

Как уже говорилось, сконструированы портативные и простые в работе фотометры, которые можно носить в кармане. Их обычно продают в наборе с собственно химическими тест-средствами — бумажными полосками, таблетками, ампулами и т. п. Методика собственно измерения и градуировочная шкала «спрятаны» в приборе — это не забота потребителя, его дело вложить в прибор, например, ампулу, с которой проведены необходимые химические операции, нажать кнопку и увидеть на экране результат анализа.

Для использования в сочетании с тест-наборами реагентов в виде таблеток предназначен фотометр модели 5000 фирмы Palintest. Система таблетка—фотометр дает возможность определять ряд параметров (компонентов) в питьевых, сточных и других водах. Всего наборы Palintest позволяют определять до 40 параметров. Вместе с прибором может поставляться любая комбинация тестов из полного набора, т. е. любые таблетки с индикаторными реагентами. Прибор весит 500 г, габариты 170 × 130 × 53 мм, его можно использовать и в поле, и в лаборатории. Методика тестирования включает растворение таблетки в пробирке,

помещение пробирки в фотометр, нажатие кнопки и считывание цифрового результата. Сравнивая эти показания с градуировочной таблицей, получают значение изучаемого параметра.

Для определения остаточного хлора в питьевой воде фирма Palintest выпускает прибор карманного типа Palintest Micro 1000 Colorimeter с пробирками. Достаточно поместить пробирку с раствором в углубление прибора и нажать кнопку ON. Прибор автоматически вводит поправку на холостой опыт и устанавливает нуль.

Интересные наборы изготавливает фирма Tintometer GmbH в Германии (Дортмунд). На каждый определяемый компонент имеется карманного типа фотометр (Lovibond® Single-Parametr PCchekit®). Химическое взаимодействие осуществляется либо с использованием твердого реагента в виде таблетки длительного действия в алюминиевой фольге, либо в небольших пробирках с более или менее обычными реагентами, которые входят в набор. Фотометры имеют автоматическую установку нуля, позволяют проводить измерения очень быстро (3 с), результаты показываются на дисплее. Прибор автоматически отключается через 5 мин после последнего измерения. Тест-методы — на большое число компонентов (табл. 4.1). Особое место занимает химическое потребление кислорода (ХПК). Есть также тесты на общую щелочность, кальциевую жесткость воды, гидразин, пероксид водорода, мочевину, pH, мутность.

Фирма Riedel-de Haën AG производит и продает тест-набор для анализа воды AQUANAL® — Fishwater Lab. С использованием этого набора можно быстро определять концентрацию примесей непосредственно в воде. Набор включает средства для определения аммиака, нитрата, нитрита, фосфата, карбоната, железа, кислорода, pH и общей жесткости. Позднее освоенные версии дают возможность определять также хлорид, сульфат, сульфид, цианид, а также магний, хром, медь, никель, фенол. Реально эти тест-наборы представляют собой портативную лабораторию, включающую простой карманного типа фотометр для пробирок.

Британская компания Professional Test Systems выпускает портативный тест-набор для внелабораторного испытания питьевой воды с точки зрения ее соответствия международным стандартам. Набор включает инкубатор и систему мембранной фильтрации для микробиологического анализа, электронный фотометр для химических тестов и приборчики для определения pH, электропроводности, мутности и температуры. Все это помещено в чемоданчике. Набор ENV-1A включает все необходимое для химического тестирования (электронный фотометр с исходной упаковкой для определения хлора, аммиака, нитрата и нитрита), а также ручные приборы для определения pH, электропроводности, мутности и температуры. Наборы ENV-1C и ENV-1D содержат тест-средства для визуального определения хлора, аммиака, нитрата и нитрита, простые

Таблица 4.1

Тесты PCchekit®

Тест	λ, нм	Диапазон определяемых концентраций, мг/л
Алюминий	528	5–500
Аммиак	660	0,02–1; 0,2–10*
Бром	528	0,25–13
Гидразин	470	0,05–0,5
Железо	528	0,02–1; 0,2–10*
Жесткость кальциевая	528	50–500
Жесткость общая	528	50–500
Кремнезем	580	0,5–4
Медь	528	0,05–5
Медь / цинк	580	0,02–1
Мочевина	660	0,1–3; 0,2–6*
Мутность	875	0,1–2000 NTV
Нитрит	528	0,02–1; 10–1500
Озон	605	0,02–1
Пероксид водорода	528	0,03–3; 0,3–30*
pH	528	0,5–8,4
Сульфат	528	5–200
Сульфит натрия	528	5–100
Фосфат LR	660	0,05–4
Фосфат HR	470	10–100
Хлор DPD	528	0,05–6
Хлор HR	470	5–200
Хлорид	528	0,5–25; 5–250*
ХПК	430	15–150
Цинк (см. Медь)	605	100–1000; 1000–10000
Щелочность общая (М)	605	2–200
Щелочность (Р)	528	5–500

* Определяют после разбавления.

карманного типа приборчики для измерения pH, электропроводности и температуры и пробирки для визуальной оценки мутности.

Отдельно эта фирма продает следующие простые приборы:

- карманный pH-метр, модели pH-1, диапазон 0–14 pH, разрешение 0,1 pH;
- карманный pH-метр, модели pH-2, диапазон 0–14 pH, разрешение 0,01 pH;
- кондуктометр модели TDS-3, диапазон 10–1990 мкС (μS);
- кондуктометр модели TDS-4, диапазон 100–19,9 мС (mS);

Таблица 4.2

Тесты фирмы Professional Test Systems Co.

Наборы тестов	Характеристика
Модуль для химического анализа	Включает электронный фотометр с исходной упаковкой тестов на хлорид, аммиак, нитрат и нитрит
Хлор	Свободный, общий и связанный хлор, диапазон 0–5 мг/л; наборы по 50 и 250 тестов
Аммиак	Диапазон 0–1 (N); 0–1,3 (NH_4^+) мг/л; наборы по 50 и 250 тестов
Нитрат	Диапазон 0–1 (N); 0–4,4 (NO_3^-) мг/л; наборы по 50 и 250 тестов
Нитрит	Диапазон 0–0,5 (N); 0–5 (NO_2^-) мг/л; наборы по 50 и 250 тестов

- пробирка для визуального определения степени мутности, диапазон 5–500 JTV.

См. также табл. 4.2.

Карманные колориметры узкого назначения для анализа воды производит фирма Hach. Среди них приборы для определения фторида, нитрата, хлора, брома, растворенного кислорода. Результаты можно получить в мг/л, не нужны образцы сравнения и градуировочные характеристики. Фирма продает серию спектрофотометров-колориметров и турбидиметров для быстрого, но достаточно точного тестирования в полевых и лабораторных условиях. Среди них, например, приборы DR. Переносные фотометры серии DR-800 (модификации DR-820, DR-850, DR-870 и др.) удобны для использования в полевых условиях в сочетании с наборами готовых фасованных реагентов, которые поставляет та же фирма. Выбор программ производится клавишами. Показания на дисплее могут быть в единицах концентрации, светопоглощения или коэффициента пропускания. Память приборов позволяет записать все необходимые данные об анализах(например, до 50 анализов). В приборе использованы световоды, длина волны устанавливается с погрешностью ±1 нм, погрешность измерения оптической плотности в диапазоне 0–1 составляет ±0,005. Прибор DR-890 позволяет определять до 90 параметров воды. Некоторые примеры приведены в табл. 4.3.

Вес приборов 450 г, габариты 23,8 × 8,7 × 4,7 см.

Оригинальный простой прибор для колориметрического тест-определения описан в недавней работе бразильских химиков [1]. Прибор включает дешевый серийный цифровой мультиметр (ohmmeter) и устройство для измерения светопоглощения, представляющее собой оптический сенсор.

Таблица 4.3

Примеры фотометрических определений в питьевой воде с помощью фотоколориметра DR-890 фирмы Hach

Параметр	Диапазон определяемых концентраций, мг/л
Азот (монохлорамин и свободный аммиак в форме элементного азота)	0–0,5
Алюминий	0–0,8
Железо общее	0–3,0
Жесткость (карбонатная $CaCO_3$)	10–4000
Кислород растворенный	0–15
Марганец	0–0,7
Медь	0–210
Нитраты	0–30
Нитриты (в форме азота)	0–0,35
Сульфаты	0–70
Сульфиды	0–0,7
Фосфаты	0–0,25
Фториды	0–2,0
Хлор свободный	0–5,0
Хлор общий	0–5,0
Щелочность (в форме $CaCO_3$)	10–4000

К числу портативных фотометров относятся фотометры серии LASA (Dr. Lange, Германия). LASA 1 — фильтровый фотометр для различных тестов, оперирующих с растворами. Пригоден для анализа вод и стоков, имеет 9 фильтров, заменяемых внутри прибора. Измерения проводятся в круглых кюветах-пробирках, питается прибор от никель-кадмиевых батарей, весит 0,5 кг. LASA-10 и LASA-20 — фотометры с матрицей датчиков, возможностью распознавания ошибок при замутнении или обесцвечивании образца посредством одновременного измерения при разных длинах волн, использованием опорного луча и автоматической калибровкой нуля. Рабочие длины волн: 240, 440, 500 и 600 нм. Приборы пригодны для измерения в круглых кюветах, источники питания — NiCd батареи, вес 0,5 кг. Фотометры запрограммированы на проведение анализов в нескольких кюветах.

Для работы с цветными картами удобен Color Pen, выпускаемый той же фирмой (Dr. Lange) — простейший и самый легкий дифференциальный колориметр. С одной батареей можно провести несколько тысяч измерений цвета в единицах, соответствующих основным международным стандартам. Прибор прост в использовании: включить Color Pen, разместить образец, считать результаты, сохранить и/или вывести на печать.

С 40 различными тест-средствами может быть использован система Hydrocheck Water фирмы WPA (Великобритания) — для быстрого внела-

бораторного анализа неквалифицированным пользователем. Например, можно легко и быстро определять COD, аммиак и хлорид.

Можно также отметить фотометрические приборы фирмы Thomas Scientific® для анализа вод, сточных вод, почв и воздуха. Среди них имеются дешевые приборы для полевого анализа. Фотометр PCcheckit® фирмы Tintometrer (Германия) предназначен для определения ХПК (химическое потребление кислорода). Эту величина равна количеству кислорода, эквивалентному содержанию органических соединений, которые окисляются сильными окислителями (дихроматом). Приборы использовались в сочетании с cuvette tests. Можно определять ХПК в диапазоне 15–10000 мг/л.

В ряде приборов использована отражательная спектрометрия, а не спектрометрия пропускания, как в фотометрах; в остальном это сходные приборы. Рефлектометры приняты для работы с непрозрачными образцами, например с индикаторными бумажными полосками. Есть примеры приборов, работающих и на пропускание, и на отражение.

Распространение получил Reflectoquant фирмы «Мерк».

Фирма «Мерк» выпускает также рефлектометр The DTECHTOR, предназначенный главным образом для использования с наборами иммунологических тест-наборов DTECH® (рис. 4.3). Прибор легок в использовании, питается от батареи, небольшой (длина 17 см) по размерам, световой источник дает вспышку, которая одновременно отражается от изучаемой поверхности и поверхности образца сравнения. Измеряется количество света, отраженного от обеих поверхностей, находится разность и на табло выдается результат в процентах. Вес прибора 170 г. Есть память, которая может хранить сведения о 127 пробах (дата, время, номер пробы, результат).

Можно указать на «Мультиэкотест» московской фирмы «Костип» — портативный колориметр-рефлектометр со светодиодами в зеленом и красном диапазонах и чувствительным фотоприемником. Прибор удобен для использования с индикаторными реактивными бумагами, а также с пенополиуретановыми таблетками [2].

«Мультиэкотест» [2] — это портативный колориметр-рефлектометр, состоящий из двух оптопар, включенных по дифференциальной схеме и образующих два оптических канала. Прибор измеряет коэффициент отражения цветового пятна реактивной индикаторной бумаги (РИБ), обрабатывает результаты измерений по заданному алгоритму и выдает концентрацию (в мг/мл) на табло прибора. Используется полоска индикаторной бумаги шириной 10 мм и толщиной 0,2–0,5 мм с несмываемым реагентом-индикатором. Прибор состоит из фотометрического датчика, пульта отображения и обработки информации и блока питания. Фотометрический датчик выполнен в виде корпуса с откидной крышкой, под которой находится отверстие для выхода лучей излучателя, над которым размещается бумажная полоска. Фотометрический датчик содержит фотометрическую ячейку с источниками оптического излучения (светодиоды), фотоприемники отраженного сигнала (фотодиоды) и электронное устройство преобразования фототока в напряжение до необходимого для измерения в амплитудно-цифровом преобразователе (АЦП) пульта, прибора. Недостатком прибора является сложность измерительной схемы и невозможность работы с жидкими и газообразными образцами.

В нашей лаборатории разработан [3] другой фотоколориметр-рефлектометр, предназначенный для фотометрирования окрашенных и мутных растворов, окрашенных и серых поверхностей. Фотоколориметр-рефлектометр включает две оптопары, содержащие источники излучения — светодиоды и фотоприемники, включенные по дифференциальной схеме и образующие два оптических канала. Один из каналов выполнен как канал отражения и образует рефлектометр. Светодиоды и фотоприемники в каналах расположены под углом, обеспечивающим максимальное попадание отраженного от исследуемого образца излучения на фотоприемник. Прибор снабжен сменными приставками для работы с газообразными, жидкими и твердыми образцами. Технический результат изобретения заключается в упрощении измерительной схемы, повышении чувствительности измерений и обеспечении работы с жидкими и газообразными средами. Прибор использован в иммунохимическом анализе [4, 5].

Небольшие удобные рефлектометры PocketPal выпускает американская фирма ESECO-Speedmaster.

Среди приборов, предназначенных для измерения люминесценции, следует отметить люминометр ToxAlert® 10 фирмы Merck. С его помощью определяют степень токсичности неочищенных и очищенных сточных вод, а также вод рек и озер.

Из турбидиметров, пригодных для полевого тестирования, следует в первую очередь назвать приборы фирмы Hach, например 2100 P Portable Turbidimeter на основе микропроцессора с оптической системой, основанной на измерении разницы в показаниях двух детекторов. Можно анализировать различные образцы, включая окрашенные растворы. Еще один турбидиметр (Nephla) разработан фирмой Dr. Lange. Вес его 1,5 кг, подключение к источнику питания — батарее (8 × mignon). Рассчитан на использование в соответствии с германским стандартом DIN 38404 в полевых или лабораторных условиях.

4.5. Цветометрия

Как уже не раз говорилось, многие тест-методы базируются на визуальном наблюдении изменений цвета в результате применения хромогенных реагентов; часто проводится сравнение со стандартной шкалой окрасок. Однако возможности человеческого глаза ограничены; кроме того, существенен субъективный фактор человеческого зрения. С этим

5 Зак. 35

связаны трудности создания объективных метрологических характеристик визуальных тест-методов. Выход можно искать не только на пути использования приборов, о которых уже шла речь, но на пути привлечения другой методологии, а именно цветометрии.

Это развитая область, особенно в технологии крашения или в полиграфии. Цветометрией и колористикой занимались И. В. Гёте, В. Оствальд и многие другие известные люди. Приложение цветометрии к тест-методам связано с работами В. М. Иванова, С. А. Морозко и др. [6–8]. Ими, в частности, показана возможность оптимизации содержания хромогенного реагента в тест-форме (на сорбентах).

Цветометрия оперирует своими характеристиками — яркостью, светлотой, желтизной.

4.6. Титрование

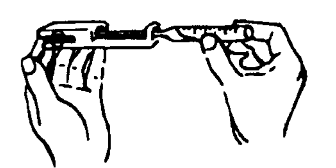
Стандартная атрибутика титриметрии — бюретка, пипетки, конические колбы — для тест-методов не очень уж пригодна. Однако созданы более портативные и простые средства и разработаны оригинальные подходы к осуществлению титриметрических определений вне лаборатории. Можно использовать просто счет капель или работать с пластиковым цилиндром.

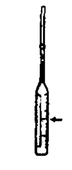
Набор Aquamerck (Merck) включает пипетки для титрования, капельницу с точно известным объемом капли и флаконы для добавления по каплям. В основе процедуры анализа лежит добавление к образцу реагента, который реагирует с определяемым веществом. Об окончании реакции свидетельствует резкое изменение окраски индикатора. Количество определяемого соединения можно рассчитать из количества добавленного реагента. При использовании флакона или капельницы просто считают число добавленных капель до резкого изменения окраски. При этом каждая капля соответствует определенному количеству определяемого компонента. При использовании пипеток для титрования количество добавленного реагента считывается непосредственно при помощи шкалы концентраций определяемого вещества, нанесенной на пипетку.

Титриметрические тест-средства и соответствующие методики в системе Aquamerck были разработаны для определения кислотности и щелочности, карбонатной жесткости, общей жесткости, кислорода по методу Винклера, хлоридов, кальция, и других характеристик воды.

Система Titrets фирмы CHEMetrics основана на использовании несколько иных приспособлений. Техника операции здесь такова:

Шаг 1: *Поднимите панель управляющих элементов, поместите собранную Titret ячейку внутрь устройства Titrettor.*





Шаг 2: Опустив трубку для анализа образца ячейки Titret в образец, в течение короткого времени сильно нажимайте на панель, позволяя небольшому количеству образца проникнуть в ампулу. После каждого прибавления покачивайте всю конструкцию для перемешивания содержимого ячейки. Повторяйте операции до появления окраски.

Шаг 3: При появлении окраски, удерживая ячейку Titret в вертикальном положении, считайте значение концентрации вещества в единицах ppm со шкалы, нанесенной на ампулу, соответствующее уровню жидкости.

В. Г. Амелин использовал для титрования кусочки бумаги, импрегнированные титрантом [9].

Фирма App-Chem (Великобритания) выпускает тесты, основанные на использовании капельниц для простого титрования (Titrimetric drop test kits). Число капель до изменения окраски пропорционально определяемой концентрации. Погрешность, характерная для этих средств, составляет в среднем 10 %. Тест-средства помещены в пластиковую коробку. Простейший набор (Macro Drop Test-single Parameter) предназначен главным образом для станций водоподготовки и водопроводных систем. Есть и наборы на много компонентов.

4.7. Химические дозиметры

Это особая группа устройств, предназначенных для накопления определяемых веществ за определенный период времени с одновременной регистрацией количества накопившегося вещества. Принципы их действия различны, но чаще всего это изменение окраски индикаторных веществ за счет взаимодействия с определяемым компонентом. Возможно также изменение длины поглощающего слоя в трубке и другие варианты. Пассивные дозиметры особенно активно разрабатываются для определения газообразных веществ и паров в воздухе.

Большинство известных дозиметров — персональные. Серийно такие устройства выпускаются рядом фирм, например Dräger (Германия), MSA (США), ГосХиманалит (Россия). Так, фирма Dräger производила

дозиметры для определения формальдегида и озона, компания MSA — для определения монооксида углерода, паров ртути и многие другие.

Известны химические дозиметры двух типов — пассивные и активные, причем первых значительно больше. В этом случае сорбция веществ контролируется только диффузией, для отбора достаточного количества пробы необходимо по крайней мере несколько часов. Достоинством их являются простота изготовления и эксплуатации, небольшая масса (20–400 г) и экспрессность собственно измерений. Нас сейчас интересуют дозиметры, не требующие десорбции определяемого вещества. Описаны модели таких дозиметров, их достоинства и недостатки по сравнению с другими системами определения газовых компонентов, перспективы дозиметрического контроля газообразных загрязнений рабочей зоны [10, 11]. Известны дозиметры для определения по крайней мере 25 летучих органических соединений [12, 13].

Судить о концентрации определяемого вещества можно по изменению величины и интенсивности окраски индикаторного слоя. Обычно эти дозиметры используют для полуколичественного определения газов сравнением с эталонной шкалой. Например, дозиметр для определения аминов представляет собой слой бумаги, Al_2O_3 или SiO_2, пропитанный водным раствором 1,2-нафтохинон-4-сульфокислоты, затем высушенный. Слой покрыт пористой мембраной и крышкой с отверстием. В зависимости от pH индикаторного раствора возможно определение суммы алифатических и ароматических аминов (pH > 5) по красно-коричневому окрашиванию бумаги или только ароматических аминов (pH < 4,5) по ярко-красному окрашиванию. Дозиметр для определения аммиака состоит из стеклянной трубки, в которую помещена полоска бумаги, пропитанная реагентом, изменяющим цвет. Оценку концентрации ведут по длине пятна.

Интересный принцип положен в основу дозиметра для определения формальдегида. Дозиметр представляет собой трубку с тонко измельченным реагентом. Формальдегид диффундирует и образует центры кристаллизации. После обработки трубки пересыщенным раствором реагента наблюдается рост кристаллов, причем длина видимой зоны кристаллов пропорциональна времени экспозиции и в конечном итоге концентрации газа.

Форма дозиметров разнообразна [14, 15]. Наиболее часто — это цилиндрические конструкции типа карандаша, которые можно носить в кармане спецодежды. Описаны конструкции в виде коробочек, пластинок, индикаторных трубок.

Любая конструкция пассивных дозиметров включает диффузионный и индикаторный слои. Например, в простейшем варианте диффузионный слой может представлять собой набор из нескольких монослоев пористого гидрофобизированного материала, отличающегося высоким значением

отношения среднего диаметра пор к толщине отдельного монослоя (чтобы скорость пробоотбора определялась диффузией и выполнялся первый закон Фика, отношение длины к диаметру диффузионных каналов должно составлять по крайней мере 8 [12]. Индикаторный монослой может быть образован из аналогичного пористого материала, но с гидрофильной пропиткой, он содержит реагенты, взаимодействующие с определяемыми компонентами газов, так что определение можно вести визуально на полуколичественном уровне. Индикаторный слой может быть образован твердым сорбентом, например тенаксом для полиароматических углеводородов, активным углем, смесью сорбентов.

Примеры описанных в литературе пассивных дозиметров на отдельные газы приведены в табл. 4.4.

Человек вдыхает до 20 литров воздуха в минуту. За счет только диффузии за рабочую смену через пассивный дозиметр пройдет значительно меньший объем. Чтобы получить представительную пробу, через дозиметр нужно прокачивать воздух с помощью насоса. Поэтому разрабатываются дозиметры активного типа. Портативный насос, работающий от батареек и укрепленный на дозиметре, позволяет прокачивать воздух со скоростью 2–4 л/мин.

4.8. Микроприборы с «зашитой» методикой

«Философия» простых автономных приборов была рассмотрена выше. Было отмечено, что карманные узкоцелевые приборы без «периферийной химии», строго говоря, не относятся к теме этой книги. Тем

Таблица 4.4

Примеры персональных пассивных химических дозиметров с визуальной регистрацией концентрации

Определяемое вещество	Характеристики	Литература
H_2S, SO_2, Cl_2	—	16
NH_3	Трубка; рабочий диапазон 1–200 $млн^{-1}$	17
O_2	Индикаторная трубка; рабочий диапазон 0,5–10 $млн^{-1}$	18
HCN	Лента из полистирола; 3–5 и 5–150 мг·ч/$м^3$	19
Формальдегид	Трубка; 0,5–5,0 и 3,0–30 $млн^{-1}$	20
Винилхлорид, окись этилена	—	21
Амины	Бумага	22

не менее, принимая во внимание отсутствие жесткой границы между двумя указанными выше группами приборов, а главное — тенденции к их сближению, следует в качестве примера упомянуть хотя бы некоторые из таких приборов.

Их можно разделить на две группы — (1) миниприборы для анализа воды и (2) миниприборы для газового анализа. Создание таких приборов является результатом успехов микроэлектроники и других областей техники.

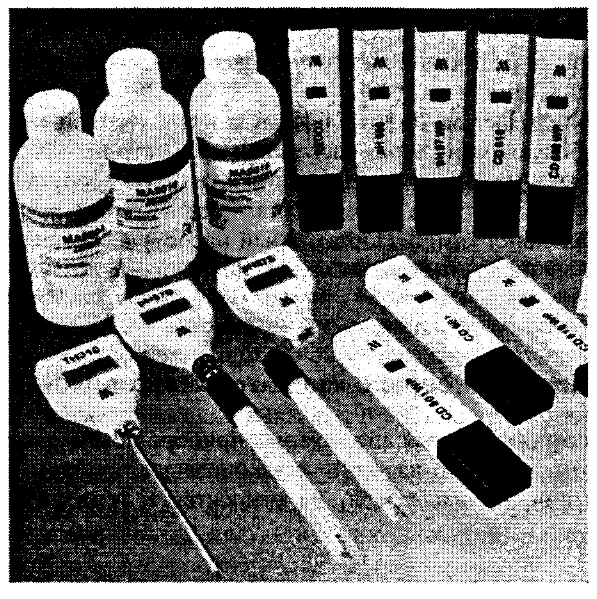


Рис. 4.4. Мини-pH-метры фирмы Milwaukee

Из приборов для анализа воды можно отметить многочисленные мини-pH-метры. Все они основаны на использовании потенциометрического метода со стеклянными электродами. Нередко теми же приборами можно измерять электропроводность водных растворов. pH-метры реально карманного типа выпускают фирмы Milwaukee bvba (рис. 4.4), Trans Instruments, Eutech Instruments (серия Cyber-Scan), Behr Labor-Technik и другие. Несколько более крупные приборы (с выносными электродами) для той же цели производят очень многие фирмы, например Horiba, Orion Research, Inc., Hydrolab, WTW, Amel Instruments, Jenway Ltd., Corning, Mylon L. Co., Behr Labor-Technik и др. Карманные тестеры обычно продаются с двумя сосудами для градуировки растворов, точность измерения pH ±0,1, батареек хватает до 3000 часов (Milwaukee) или

меньше (80–300 часов для тестеров Trans Instruments, серия Aqua-pal). Вес карманных тестеров приблизительно 60 г.

Похожие миниприборы разработаны (и продаются) для определения растворенного кислорода. Их выпускают примерно те же фирмы, во всяком случае Horiba, Eutech Instruments, Hanna Instruments, WTW, Trans Instruments.

Приборы такого же назначения продает фирма Palintest (Micro 900 DO meter). Кислород, находящийся в анализируемом растворе, переходит через тонкую проницаемую тефлоновую мембрану к чувствительному элементу, который состоит из платинового катода в стеклянной оболочке и металлического серебряного анода. В приборе также имеется встроенный сенсор на основе термистора для измерений температуры и возможность линейной компенсации температуры.

Калибровка прибора занимает всего несколько минут. Эта операция упрощена до нажатия кнопки при зонде, помещенном в насыщенный воздух. На большом экране отображаются результаты определения растворенного кислорода (в мг/л или % насыщения воздуха) и температура.

Прибор укомплектован двумя запасными мембранами и раствором электролита для зонда. Инструмент поставляется в жесткой переносной сумке, длина кабеля зонда 4 м. Есть возможность комплектации прибора кабелем длиной 10 метров.

Много миниприборов предназначено для определения индивидуальных газов и паров. В них используются сенсоры различной природы и механизма действия. Приведем несколько примеров. Ряд газов в воздухе рабочей зоны можно определять с использованием небольших приборов фирмы Dräger, Environmental Instruments (Anagas CD 98 for CO_2). К этой серии могут быть отнесены портативные гигрометры, определяющие относительную влажность (например, приборы Control Company). Многие приборы не требуют градуировки.

В настоящее время имеется много миниприборов, позволяющих определять не один, а несколько газов. Например, прибор MicroPAC фирмы Dräger Safety Technology — персональный газоанализатор, позволяющий определять монооксид углерода, сероводород и кислород, а прибор MiniWarn той же фирмы Dräger пригоден для определения четырех газов. Приборы могут работать со сменными сенсорами, и тогда число определяемых газов может сильно увеличиться. Single Gas Detection Instrument Pac III все той же фирмы дает возможность определять до 35 газов. Весит прибор 185 г, его размеры 110 × 66 × 32 мм.

Известны мониторы Multigas фирм Industrial Scientific Corporation, Gas Tech, Inc. В России институт Химаналит (Санкт-Петербург) и ассоциированные с ним фирмы разработали анализатор вредных примесей в воздухе АНТ-2М, который может быть использован для определе-

ния нескольких десятков веществ (прибор градуируется на компоненты по заказу покупателя).

В ряде случаев приборы выполняют роль сигнализаторов, подающих звуковой или световой сигнал, когда концентрация заданного газа достигает какой-то определенной величины. Так действует прибор фирмы Matheson®, предназначенный для контроля за содержанием кислорода в воздухе; сигнал подается, когда концентрация кислорода опускается ниже 19,5 %. Подобным образом функционируют сигнализаторы на H_2S и CO фирмы Quest Technologies, и на эти же газы — прибор ToxiBEE фирмы Lumidor Safety Products. Можно отметить также прибор GasBadge, представляющий собой персональный газовый сигнализатор для контроля уровней CO, H_2S, а также O_2.

Компания Metrosonics (USA) изготовила чрезвычайно простой в использовании одноразовый прибор “The Patriot” для контроля одного или двух газов (CO, H_2S). Небольшой размер и вес делают “The Patriot” очень удобным для закрепления его на кармане рубашки, воротнике или отвороте пиджака.

4.9. Тест-концентраторы для определений с помощью индикаторных порошков

Для использования индикаторных порошков в полевых условиях предложены удобные приспособления — тест-концентраторы. Концентратор представляет собой пузырек с плотно пригнанной пробкой, в которую вставлена запаянная с одного конца стеклянная трубка. В концентратор наливают до метки анализируемый раствор, насыпают индикаторный порошок и перемешивают в течение 5–15 мин. Затем переворачивают вверх дном, при этом индикаторный порошок собирается в стеклянной трубке. С помощью цветовых шкал определяют интенсивность окраски индикаторного порошка и определяют содержание необходимого компонента.

Литература к главе 4

1. Паспорт, техническое описание и инструкция по эксплуатации колориметра-рефлектометра фирмы «Костип» «Мультиэкотест», 1995.
2. *Rossi A. V., He X., Tubino M.* // Anal. Lett., 2000, **33**, № 9, 1885.
3. *Домогацкий С. П., Шишкин Ю. Л.* Фотоколориметр-рефлектометр. Патент РФ 2154260.
4. *Шишкин Ю. Л., Жердев А. В., Дзантиев Б. Б., Золотов Ю. А.* // Прикл. биохимия и микробиол., 2000, **36**, № 4, 497.
5. Применение портативного фотометра-рефлектометра «Экотест-2020» в иммунохимическом анализе. Методические рекомендации / Сост. Ю. Л. Шишкин, Б. Б. Дзантиев и др. М.: 2000. 20 с.

6. *Иванов В. М., Кузнецова О. В.* // Успехи химии, 2001, **70**, № 5, 915.
7. *Морозко С. А., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 6, 631.
8. *Иванов В. М., Морозко С. А.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 10, 1083.
9. *Амелин В. Г.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1998.
10. *Namiesnik J., Goreski T., Kozlowski E., Torres L., Mathien J.* // Sci. Total. Environ., 1984, **38**, 225.
11. *Исаев В. М., Кораблев И. В., Арсенькин В. П.* // Науч.-техн. реф. сб. Рационализ. предложения и перед. произв. опыт. Сер. автоматизация хим. пр-в. НИИТЭХИМ, 1989, № 12, 7.
12. *Neuman A. R.* // Anal. Chem., 1991, **63**, № 4, 237.
13. *Lioy P.* // Environ. Sei. Technol., 1990, **24**, 938.
14. *Davis F. R.* USA Pat. 4144032.
15. *Yanagisawa Y., Kishinuma M.* USA Patent 5168068.
16. *Anders L., Weigel D. C.* USA Pat. 4328181.
17. *McKee E. S., McConnaughey P. W.* // Amer. Ind. Hug. Assoc. J., 1985, **46**, № 8, 407.
18. *Саратова С. Д., Остоушко В. И., Ульянова И. Е.* // Заводск. лаборатория, 1990, **56**, № 3, 11.
19. *Schaffernicht H.* // Z. Gesamte Hyg. und Genzgeb., 1983, **29**, № 1, 17.
20. *Day S.* Abstracts of Pittcon 1985, New Orleans, La, P. 923.
21. *Gonzales L. A., Selton M. V.* // Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1985, **46**, № 10, 591.
22. *Attar A. J.* USA Pat. 4840919.

Глава 5

Методология и области применения тест-систем

5.1. Области использования

Основными областями использования тест-систем являются или могут быть [1–3]:

- контроль объектов окружающей среды, определение важнейших нормируемых компонентов в воде, почвенных вытяжках, воздухе (прежде всего в полевых условиях);
- контроль за качеством пищи, в том числе питьевой воды и напитков, главным образом с точки зрения наличия вредных веществ;
- анализ крови, мочи, пота для целей медицины, в том числе в домашних условиях;
- решение задач криминалистики, охраны порядка, военной сферы (наркотики, алкоголь, взрывчатые вещества, отравляющие вещества);
- контроль в промышленности, на транспорте, например обнаружение утечек газа;
- обучение химии, экологии и другим дисциплинам в школе и других учебных заведениях.

Тест-методы могут быть использованы в обычной аналитической лаборатории для предварительной оценки и разбраковки анализируемых проб (см. ниже о скрининге проб). Однако более важна возможность их использования во внелабораторных условиях, например в поле в случае контроля объектов окружающей среды или в домашних условиях, когда нужно контролировать кровь или мочу или быстро оценить качество водопроводной воды.

Тест-системы могут стать незаменимыми в критических ситуациях, когда нужно быстро определить состав воздуха, воды или других объектов после взрыва, промышленной катастрофы или природного катаклизма. Тест-системы удобны для широкомасштабного обследования жилых и производственных помещений, например на пары ртути, формальдегид, фенол и другие вещества.

Таблица 5.1

Показатели качества питьевой воды

Определяемые показатели	Директива Совета Европы 98/83/ЕС от 3.11.98 о качестве воды, предназначенной для потребления человеком	Санитарные правила и нормы СанПиН 2.1.4.559–96
Цветность, град.	Приемлемая для потребителя, без аномальных отклонений	20
Мутность, мг/л	Приемлемая для потребителя, без аномальных отклонений	1,5 (по каолину) 2,6 (по формазину)
Алюминий мг/л	0,2	0,5
Запах, балл	Приемлемый для потребителя, без аномальных отклонений	Не более 2
Хлориды, мг/л	250,0	350,0
Сульфаты, мг/л	250,0	500,0
Кадмий, мг/л	0,005	0,001
Хлороформ, мг/л	—	0,2
Формальдегид, мг/л	Не нормирован	0,3
Окисляемость, мг/л	5,0	5,0
Хром, мг/л	0,05	0,05
Цианиды, мг/л	0,05	0,035
Мышьяк, мг/л	0,0001	0,05
Железо, мг/л	0,2	0,3
Свинец, мг/л	0,01	0,03
Медь, мг/л	0,002	1,0
E. Coli, кл	В 100 мл — 0	В 200 мл —0
Общее микробное число, кл	Без аномальных изменений	В1 мл не более 50
Колифаги, кл	Не нормированы	В 100 мл — 0
Клостридии, кл	В 100 мл — 0	В 20 мл — 0
Энтерококки, кл	В 100 мл — 0	Не нормированы

5.2. Аттестация и официальное одобрение методик

Методы, официально одобренные для контроля объектов окружающей среды или пищевых продуктов, должны обеспечивать обнаружение и по крайней мере полуколичественное определение контролируемых компонентов на уровне, отвечающем максимально допустимым концентрациям этих компонентов. В каждой стране нормы могут быть разными, хотя ряд стран принимает нормы EPA; в Европе действуют нормы, установленные Европейской Комиссией (Советом Европы).

В качестве примера в табл. 5.1 приводятся европейские и российские нормы для питьевой воды. Помимо химических показателей, в таблице указаны и микробиологические параметры.

Относительно долгое время тест-методы химического анализа не входили в число официально разрешенных, например, для контроля объектов окружающей среды или пищевых продуктов. Однако в последние годы в США, России и некоторых других странах они аттестуются и включаются в списки методов, рекомендуемых для широкого использования.

В США ряд тест-методов одобрен Агентством по окружающей среде (Environment Protection Agency, EPA).

В качестве примера можно указать на метод 8023 — определение общего хрома с использованием 1,5-дифенилкарбогидразина и тест-система фирмы Hach (табл. 5.2).

1. Подбирают массу или объем пробы, пользуясь данными табл. 5.2, проводят пробоотбор и разлагают пробу.

   Примечание. Если пробу нельзя проанализировать сразу после пробоотбора, ее консервируют и хранят соответствующим образом. Американское агентство по охране окружающей среды (EPA) требует, чтобы разложение проводилось азотной кислотой.

2. Отбирают анализируемый объем пробы в соответствии с той же табл. 5.2; объем должен соответствовать количеству пробы, отобранной, как указано в пункте 1. Переносят анализируемый объем пипеткой в градуированный цилиндр на 25 мл, снабженный пробкой.

Инструкция по методике тест-анализа образца с помощью Hach Kit (Хром); примечание после пункта 1 соответствует требованиям EPA (Hach Company, 1991).

1. Выберите из нижеприведенной таблицы количество образца и проведите разложение образца в соответствии с методикой, изложенной в разделе II.

   Примечание: Если образец нельзя проанализировать непосредственно после отбора, следуйте указаниям IV по хранению образца и предотвращению потери информации.

   Примечание: Методика соответствует требованиям EPA только при условии разложения образца азотной кислотой по методике EPA. Процедура разложения Digesdahl не является утвержденной EPA и не может быть использована для официальных отчетов.

2. Определите **аналитический объем** из таблиц, соответствующий **количеству образца,** выбранному в п. 1. Отберите пипеткой **аналитический объем** и перенесите аликвоту в градуированный цилиндр объемом 25 мл. Если объем аликвоты больше 0,5 мл, доведите pH до значения, соответствующего последнему этапу разложения по методике, описанной в разделе II. При необходимости доведите раствор до метки деионированной водой. Перенесите содержимое цилиндра в ячейку для образцов объемом 25 мл.

   Примечание: Для проверки правильности используйте вместо образца стандартный раствор хрома с концентрацией 0,25 мг/л (методика приготовления приведена в разделе «Проверка правильности»).

3. Заполните вторую ячейку объемом 25 мл деионированной водой (контрольный опыт).
4. Добавьте содержимое Chromium 1 Reagent Powder Pillow в каждую ячейку. Перемешайте.
5. Поместите ячейки на кипящую водяную баню на 5 мин.

   Примечание: Если при нагревании образуется осадок, добавьте вторую порцию Chromium 1 Reagent Powder Pillow и продолжите нагревание.

6. Снимите ячейки с водяной бани и охладите до 25° C под струей воды. При необходимости добавьте деионированной воды до метки 25 мл.
7. Добавьте содержимое одной порции Chromium 2 Reagent Powder Pillow в каждую ячейку. Перемешайте.

   Примечание: Если в п. 5 была добавлена вторая порция Chromium 1 Reagent Powder Pillow, прибавьте вторую порцию Chromium 2 Reagent Powder Pillow.

8. Добавьте в каждую ячейку содержимое Acid Reagent Powder Pillow. Перемешайте.

   Примечание: Результаты анализа не изменятся, если небольшое количество этого реагента останется нерастворенным. Добавте вторую порцию Acid Reagent Powder Pillow, если в п. 5. была добавлена вторая порция Chromium 1 Reagent Powder Pillow.

9. Добавьте в каждую ячейку ChromaVer 5 Chromium Reagent Powder Pillow. Перемешайте.

   Примечание: В присутствии хрома развивается пурпурная окраска. Можно использовать ячейку Pour-Thru Cell.

10. Подождите 5 мин до полного развития окраски.

    Примечание: До завершения этапа 11 должно пройти не более 20 мин.

11. Настройте нуль прибора по контрольному опыту, руководствуясь приведенной ниже инструкцией. Определите концентрацию хрома в другой ячейке в мг/л.

    Device DR/3000
    Program No. 13
    Wavelength 540 nm
    Device DR/2000
    Program No. 100 Wavelength 540 nm
    Device DR/700
    Module No. 55.01
    Wavelength 550 nm

    Примечание: См. раздел 1 о калибровке инструмента.

Таблица 5.2

Схема пробоотбора при определении общего хрома

Ожидаемая концентрация хрома, мг/л	Масса или объем пробы	Анализируемый объем, мл
Жидкие пробы		
0,05–2,0	40,0 мл	20,0
0,20–8	20,0 мл	10,0
0,75–33	10,0 мл	5,00
7,5–330	5,00 мл	1,00
75–3300	1,00 мл	0,500
Пробы масла		
8–330	0,25 г	20,0
20–820	0,20 г	10,0
50–2200	0,15 г	5,00
350–16000	0,10 г	1,00
Твердые пробы		
4,0–165	0,500 г	20,0
10–410	0,400 г	10,0
25–1100	0,300 г	5,00
190–8200	0,200 г	1,00
750–33000	0,100 г	0,500

12. Вычислите общую концентрацию хрома в образце по следующей формуле:

$$\text{мг/л Cr (общий)} = \frac{A \times 2500}{B \times C},$$

где

A = показания мг/л, шаг 11

B = мл (г) количество образца, шаг 1

C = мл аналитический объем, шаг 2

Примечание: Для твердых образцов и образцов масел концентрации следует выражать в мг/кг, а не в единицах мг/л.

Большое число тест-методов отражено в Current Protocols, регулярно выпускаемых EPA [4], и других изданиях EPA, например [5, 6].

В России в 2000 г. Государственный комитет по стандартизации и метрологии ввел новый реестр разрешенных методов — реестр тест-систем химического анализа. В него включены первые 25 тест-систем, разработанных и испытанных в Московском университете (часть из них указана в табл. 5.3).

5.3. Скрининг образцов

Потребность в химическом анализе все время растет, прежде всего за счет появления новых объектов контроля и более глубокого понима-

Таблица 5.3

Тест-системы, официально разрешенные к использованию в России

Определяемое вещество	Тест-средство	Способ регистрации	ДОС, мг/л
Алюминий	Индикаторная трубка	По длине окрашенной зоны	0,27–3,0
Хром (VI) (ЭА-Cr-Тр, 13–99)	То же	То же	0,5–50
Марганец (II) (ЭА-Mn-II, 6–99)	Индикаторный порошок	Визуальный	0,5–5,0
Железо (ЭА-Fe-Тр, 14–99)	Индикаторная трубка	По длине окрашенной зоны	0,05–50
Кобальт (II) (ЭА-Co-Тр, 15–99)	То же	То же	0,06–6,0
Никель	—»—	—»—	0,2–30
Медь (II) (ЭА-Cu-Тр, 10–99)	—»—	—»—	0,1–65
Кадмий (ЭА-Cd-Тр, 11–99)	—»—	—»—	0,3–3,0
(ЭА-Cd-II, 5–99)	Индикаторный порошок	Визуальный	0,001–0,01
Олово (II) (ЭА-Sn-Тр, 12–99)	Индикаторная трубка	По длине окрашенной зоны	10–200
Фторид	Индикаторный порошок	Визуальный	1,0–10
Хлорид	Индикаторная трубка	По длине окрашенной зоны	20–200
	Индикаторный порошок	Визуальный	3,0–20
Нитрат (ЭА-NO_3-ПТр, 1–99)	Индикаторная трубка	По длине окрашенной зоны	10–80
Нитрит (ЭА-NO_2-ПТр, 2–99)	То же	То же	0,5–20
Серосодержащие восстановители (ЭА-Sred-ПТр, 3–99)	—»—	—»—	3,0–330
Активный хлор (ЭА-Cl_2-ПТр, 4–99)	—»—	—»—	0,5–3,0
Гидразины (ЭА-Гидразин-II, 7–99)	Индикаторный порошок	Визуальный	0,3–3,0
Анилин (ЭА-Анилин-II, 8–99)	То же	То же	0,05–10
Фенолы	—»—	—»—	0,5–5 0,05–0,5*

* С сорбционным концентрированием

ния значимости анализа ранее известных объектов. К последней группе относятся, например, объекты окружающей среды, пищевые продукты, лекарственные препараты, биологические жидкости. В результате значительно возрастает число проб, которые необходимо анализировать. Справляться с этой задачей помогает, конечно, автоматизация, особенно в тех случаях, когда речь идет об анализе однотипных проб на ограниченное число компонентов. Другой, но не альтернативный, путь решения проблемы — более широкое использование методологии скрининга. Эта методология особенно удобна тогда, когда контролируемый компонент присутствует не во всех пробах или, точнее, если и присутствует, то в концентрациях ниже нормируемой или заданной каким-то иным способом. Например, нормативные документы требуют, чтобы в пищевых продуктах проверялось наличие свинца, кадмия и ртути, но практика показывает, что эти тяжелые металлы весьма редко присутствуют в пище в концентрациях, представляющих опасность для потребителя, т. е. их содержания чаще всего ниже предельно допустимых. Отсюда вывод: надо простыми средствами разбраковывать пробы, отбирая для обстоятельного анализа только те из них, в которых присутствие определяемого компонента в принципе обнаружено.

Методология скрининга заключается в следующем [7]. Предварительное обследование должно быть по возможности дешевым, простым, не требующим высокой квалификации исполнителя, главное — допускающем массовость, т. е. быструю обработку большого числа проб. При таком обследовании возможны два результата — положительный и отрицательный. Отрицательный результат считается правильным и окончательным, с такими пробами больше дела не имеют. Пробы, давшие положительный результат, передаются для анализа с использованием более мощных методов, результаты которых могут иметь, если нужно, и юридическую силу. Примером может служить проверка водителей автомобилей на присутствие паров алкоголя в выдыхаемом воздухе, которая осуществляется дорожным инспектором с помощью трубки. При отрицательном результате водителя отпускают. Положительный результат, хотя и дает повод для задержания документов, юридической силы в суде иметь не будет, так как в этом случае нужен анализ крови в стационарных условиях с соответствующим протоколом.

То обстоятельство, что отрицательный результат рассматривается как точный и окончательный, заставляет повышать надежность средств, используемых для скрининга. Простота простотой, дешевизна дешевизной, но лучше не пропускать положительный результат.

Скрининг можно выполнять и в обычной аналитической лаборатории. Но еще удобнее и целесообразнее осуществлять скрининг поближе к тому месту, где находятся анализируемые объекты. Ведь предварительная подготовка большого числа проб (подкисление и т. д.) и их транспортирование — тоже непростое дело. Другими словами, желательны «полевые» приемы скрининга и соответствующие средства для этого.

Литература к главе 5

1. *Zolotov Yu. A.* // Annali di chimica, 1997, **87**, № 1, 285.
2. *Золотов Ю. А.* // Вестн. РАН, 1997, № 6, 508.
3. *Золотов Ю. А.* // Химич. промышл., 1997, № 6, 48.
4. Current Protocols in Field Analytical Chemistry / Eds. D. Barcelo, W. Beckert et al. New York: John Wiley and Sons, Inc.
5. EPA Document № EPA-542-R-97-011.
6. EPA Document № EPA-542-B-97–001.
7. *Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 2001, **56**, № 8, 794.

Глава 6

Анализ воды и почвы как объектов окружающей среды на неорганические компоненты

В этой главе вода и почва рассматриваются как объекты окружающей среды. Приведены приемы тестирования вод различного происхождения и поэтому с разным содержанием загрязнителей — поверхностных пресных, морских, питьевых, подземных различной минерализации, сточных вод разнообразных производств. При выборе реакции для тестирования и тест-средства необходимо учитывать предел обнаружения, а также возможное содержание других компонентов.

При анализе почв речь идет только об определении загрязняющих ее компонентов. Обычно используют вытяжки из почв растворами, выбранными в соответствии с поставленной задачей тестирования. Например, при определении подвижных форм делают водную вытяжку или 0,1 М растворами $NaNO_3$, $NaCl$, NH_4NO_3, NH_4Cl и других электролитов. При определении общего содержания элемента делают вытяжки растворами HCl, HNO_3 различной концентрации. При этом обращают внимание на цвет вытяжки, особенно из черноземов, свидетельствующий о присутствии гуминовых кислот. Последние образуют довольно устойчивые комплексы с ионами металлов, и их необходимо разрушать. Это минимальная пробоподготовка, ее легко выполнить даже в полевых условиях на месте отбора проб.

В зависимости от определяемого содержания выбирают тест-средство, предусматривающее, если нужно, концентрирование определяемого компонента или его отделение от других компонентов. Разнообразие этих тест-средств и тест-устройств обсуждено в гл. 3 и 4.

Анализ воды и вытяжек из почв выполняют в последовательности, рассмотренной в данной главе. Тестирование проводят прежде всего с целью ответа на вопрос — есть или нет, выше или ниже ПДК концентрация данного компонента. При положительном ответе иногда не требуется точное определение содержания загрязнителя. В этой главе приведены и приемы количественной оценки содержания, а достоверность результатов тестирования подтверждают определением тех же компонентов различными методами, часто — спектроскопией диффузного отражения

и твердофазной спектрофотометрией, поскольку для этого используется тот же концентрат аналитической формы.

При тест-определении катионов важно знать величину pH анализируемой пробы, которая определяет ионные формы катионов. При определении анионов pH вытяжки косвенно свидетельствует об отсутствии некоторых анионов при высокой (S^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, BO_2^- и др.) или низкой (HPO_4^{2-}, HCO_3^-, HSO_3^- и др.) кислотности.

Некоторые тест-реагенты являются групповыми и позволяют в определенных условиях определять как сумму загрязнителей, так и — при введении маскирующих веществ или изменении pH — отдельные загрязнители. Такие реагенты наиболее ценны ввиду экономичности их использования, однако при тестировании необходимо иметь в виду точное соблюдение условий тестирования и цвет аналитической формы.

Ниже приведены методики определения ряда компонентов только для примера. В большинстве случаев определение выполняют однотипно, его «диктует» тест-средство, а способ тестирования указан на упаковке. Несмотря на разнообразие способов тестирования и используемых реагентов, тест-реакции предложены не на все возможные компоненты.

6.1. Обобщающие тесты. Определение суммарных показателей

Быстро оценить качество природных, технических, сточных и питьевых вод позволяют обобщенные показатели, такие как жесткость, pH, кислотность, щелочность, химическое и биологическое потребление кислорода, суммарное содержание тяжелых металлов, общее содержание углерода и др. В некоторых случаях бывает достаточно определить суммарное содержание веществ какой-либо группы и, если оно мало или веществ не обнаружено, можно не определять конкретные компоненты этой группы.

В полевых или вообще внелабораторных условиях для оперативной оценки качества вод применяют тест-методы определения общей жесткости, кислотности, щелочности, суммарного содержания тяжелых металлов, различных форм хлора и pH.

6.1.1. Жесткость воды

Общая жесткость воды показывает концентрацию в ней щелочноземельных металлов, прежде всего кальция и магния. Эти элементы попадают в воду в результате воздействия диоксида углерода на карбонатные минералы или в результате биохимических процессов в увлажненных слоях почвы.

Количество кальция и магния, эквивалентное количеству карбонатов и гидрокарбонатов, называют карбонатной жесткостью. Некарбонатная

жесткость определяется как разность между общей и карбонатной жесткостью и показывает количество катионов щелочноземельных металлов, соответствующее анионам минеральных кислот — хлорида, сульфата, нитрата и др. Раздельные значения карбонатной и некарбонатной жесткости получают расчетом, используя значения общей жесткости и щелочности воды. Карбонатная жесткость равна общей щелочности, а некарбонатная — разности между общей и карбонатной жесткостью.

Результаты определения жесткости выражают в ммоль/л, градусах (немецких °*d*, английских °*e*, французских °*f*) или в мг/л $CaCO_3$ (США), соотношение между которыми выглядят следующим образом:

$$1°d = 1{,}25°e = 1{,}78°f = 0{,}178 \text{ мМ} = 17{,}8 \text{ мг/л} CaCO_3.$$

Для определения общей жесткости тест-методами используют приемы визуального комплексонометрического тест-титрования (CHEMetrics Titrets®, VISOCOLOR®, Cal Ver® II и др.), оценки интенсивности окраски индикаторных бумаг, определения длины окрашенной зоны тест-полос (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Тест-методы определения общей жесткости воды

Индикаторная система	Принцип определения концентрации	Диапазон определяемых содержаний, мМ	Литература
1	2	3	4
Эриохромовый черный Т, ЭДТА	Появление окраски на одной (или нескольких) из 24 зон реактивной бумаги, содержащей различные количества ЭДТА	0,5–10	1
Эриохромовый черный Т, ЭДТА, $MgCl_2$, NH_4Cl, KCl	Визуальная оценка интенсивности окраски жидкости после внесения в нее индикаторного порошка или таблеток	0,1–20	2
Эриохромовый черный Т, оксиэтилендиаминтетрауксусная кислота	Визуальная оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг после контакта их с исследуемой жидкостью	0,5–20	3
Эриохромовый черный Т, N-аминосалицилфосфоновая кислота	То же	0,5–20	4

Продолжение таблицы 6.1

1	2	3	4
Эриохромовый черный Т, метиловый красный, ЭДТА	Титрование бумагами	0,1–10	5
Эриохромовый черный Т, $MgCl_2$, ЭДТА, $Na_2B_4O_7$	Определение длины окрашенной зоны тест-полос	0,05–40	6
То же	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг после пропускания через них 20 мл анализируемого раствора	0,001–0,1	6
Кальцихром	Визуальная оценка интенсивности окраски жидкости в ампуле после заполнения ее анализируемым раствором (CHEMets®)	0,002–0,01	7
Кальмагит, ЭДТА	Тест-титрование (Titrets®)	0,02–25	7
Цинкон, ЭДТА (кальциевая жесткость)	Тест-титрование (Titrets®)	50–1000 мг/л $CaCO_3$	7
Эриохромовый черный Т, $Na_2B_4O_7$, *увеличивающаяся концентрация* ЭДТА, $MgCl_2$	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг (AQUADUR®)	0,5–5	8
Гидроксинафтоловый синий, ЭДТА, буфер с pH 12–13	Тест-титрование Cal Ver® II	0,1–40	9
Эриохромовый черный Т, ЭДТА	Тест-титрование (VISOCOLOR®)	0,01–3,6	8

В качестве индикатора в тест-титровании и реактивных бумагах обычно используют эриохромовый черный Т (ЭХЧТ), эриохромовый сине-черный Р, кальмагит, кальцихром и цинкон. Последние два реагента применяют для определения кальциевой жесткости.

Процедура изготовления индикаторных бумаг довольно проста. Например, описан [6] следующий прием подготовки бумаги для определения жесткости по длине окрашенной зоны тест-полосы, либо по интенсивности окраски индикаторных бумаг после пропускания через них определенного объема исследуемой жидкости. Во всех случаях бума-

гу пропитывают водными растворами 0,5–0,8 г/л эриохромового черного Т или эриохромового сине-черного Р, 5–8 г/л тетрабората натрия и 0,3–0,4 г/л комплексоната магния. Последний вводят для более четкого перехода окрасок указанных реагентов в присутствии ионов кальция. Ионы щелочноземельных металлов изменяют цвет бумаги из синей в вишневую. При визуальной оценке интенсивности окраски бумаг для более контрастных ее изменений в состав для пропитки вводят 3–4 г/л метилового оранжевого (в присутствии ионов кальция и магния цвет бумаги изменяется из зеленого через серый в красный).

Образующиеся комплексы ионов кальция и магния с ЭХЧТ хорошо адсорбируются на целлюлозной бумаге и не вымываются при пропускании через них с использованием тест-устройства [10] до 20 мл воды. Диапазоны определяемых суммарных содержаний ионов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) составляют 0,05–40 мМ с использованием тест-полос (длина окрашенной зоны 1–70 мм) и 0,001–0,1 мМ с использованием тест-устройства (объем пропускаемого раствора — 20 мл).

Определению ионов ЩЗМ мешают ионы тяжелых металлов при содержании $\geqslant$ 0,1 мг/л. Для их устранения в анализируемую пробу необходимо вводить сульфид натрия или диэтилдитиокарбаминат (ДЭДТК). В полевых условиях удобно использовать высушенную реактивную бумагу, пропитанную 20–50 г/л ДЭДТК, размером 1 × 1 см. Один кусочек такой бумаги вносят на 20 мл исследуемой жидкости и при этом маскируют до 10 мг/л Zn, Pb(II), Fe(III), Ni, Mn(II), Cu(II), Co, Cd, Hg(II). Введенный в пропиточный состав тетраборат натрия позволяет поддерживать оптимальное значение pH 10–11 для определения ЩЗМ, при этом анализируемый раствор может иметь pH 6–11.

Тест-полосы использованы для определения общей жесткости природных, питьевых и технических вод. Время анализа составляет 10–15 мин, относительное стандартное отклонение полученных результатов не превышает 0,3. Для определения жесткости дистиллированной или декатионированной воды пропускали 20 мл ее через тест-устройство с индикаторной бумагой в течение 3–5 мин. Интенсивность окраски реакционной зоны бумаги оценивали по стандартной цветовой шкале, относительное стандартное отклонение результатов анализа в этом случае составило 0,1–0,3.

6.1.2. Общая щелочность и кислотность воды

Щелочностью воды называют содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными кислотами; расход кислоты выражает общую щелочность воды. В обычных природных водах щелочность зависит, как правило, только от гидрокарбонатов щелочноземельных металлов. В этом случае pH воды не превышает 8,3. Общая щелочность практически тождественна карбонатной жесткости и соответствует содержанию гидрокарбонатов. Наличие растворимых карбонатов и гидроксидов повышает значение pH более 8,3. Та часть общей щелочности, которая соответствует количеству кислоты, нужному для понижения pH до 8,3, называется свободной щелочностью воды.

Щелочность определяют титрованием воды раствором сильной кислоты до pH 4,5 со смешанным индикатором метиловым красным и бромкрезоловым зеленым.

Кислотностью называют содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными щелочами; расход основания выражает общую кислотность воды. В обычных природных водах кислотность в большинстве случаев зависит только от содержания свободного растворенного диоксида углерода. Естественную часть кислотности также могут создавать гуминовые и другие слабые органические кислоты. Во всех этих случаях pH воды обычно не бывает ниже 4,5.

Кислотность воды определяют титрованием ее раствором сильного основания. Количество раствора, израсходованное до получения pH 4,5, соответствует свободной кислотности, израсходованное до получения pH 8,3 соответствует общей кислотности. В качестве индикатора в первом случае используют метиловый оранжевый, во втором — фенолфталеин.

В тест-методах определения кислотности и щелочности использованы приемы тест-титрования с индикаторами фенолфталеин, метиловый красный — бромкрезоловый зеленый (Hach Co., E. Merck, Macherey-Nagel, CHEMetrics). Диапазоны определяемых содержаний щелочности и кислотности 0,2–7 мМ.

Определение щелочности и кислотности возможно также с использованием индикаторных бумаг. Так, при определении общей щелочности использовали бумагу, пропитанную 0,5 %-ным водно-этанольным раствором бромфенолового синего с различным содержанием $KHSO_4$ (1,0; 1,5 и 2,0 мг/л). Индикаторную бумагу располагали на полимерном держателе в три ряда: верхний (с малым содержанием $KHSO_4$) изменял цвет из желтого в сиреневый в диапазоне 0–1 мМ, средний — 0,7–7 мМ и нижний (с наибольшим содержанием $KHSO_4$) — 3–30 мМ [6].

Интервал pH перехода окраски бромфенолового синего из желтой в фиолетовую 3,0–4,6. Ионы OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, а также NH_3 и др., определяющие щелочность, реагируют с HSO_4^-, что приводит к понижению pH раствора и изменению цвета индикатора. Три индикаторные полоски на одном полимерном держателе и стандартная цветовая шкала позволяют в течение 2–3 мин оценить щелочность природных, технических и питьевых вод. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,2.

Аналогично, при определении общей кислотности использовали бумагу, пропитанную 0,5 %-ным водно-этанольным раствором тимолового

синего с различным содержанием Na_2CO_3 (0,2, 0,3 и 0,4 мг/л). Интервал pH перехода окраски тимолового синего из желтой в синюю 8,0–9,6. Ионы органических оснований, H^+, NH_4^+, слабые кислоты и др., определяющие кислотность вод, реагируют с Na_2CO_3, что приводит к повышению pH исследуемого раствора и, соответственно, к изменению цвета индикатора из синего в желтый. Верхняя индикаторная полоса (с меньшим содержанием Na_2CO_3) позволяет определять общую кислотность в диапазоне 0,1–1, средняя — 1–2 и нижняя (с большим содержанием Na_2CO_3) — 2–5 мМ.

Оригинальный способ определения общей щелочности и кислотности по длине окрашенной зоны тест-полосы, заклеенной в полимерную пленку, предложен в работе [6]. Фильтровальную бумагу пропитывают конго красным и раствором лимонной кислоты (определение щелочности) или раствором тетрабората натрия (определение кислотности). При определении щелочности на фиолетовой тест-полосе появляется красная зона, длина которой 1–75 мм для щелочности 0,2–30 мМ, и при определении кислотности на красной тест-полосе появляется синяя зона 2–50 мм (для кислотности 0,5–20 мМ).

6.1.3. Суммарное содержание ионов тяжелых металлов

Для определения суммы тяжелых металлов могут быть использованы групповые реагенты, такие как дитизон, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, которые при определенном значении pH реагируют со многими тяжелыми металлами (табл. 6.2).

Сумму тяжелых металлов можно, например, определять [6] либо по длине окрашенных зон бумажных тест-полос с адсорбционно закрепленными на них дитизоном и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, либо по интенсивности окраски аналогичных бумаг после пропускания через них анализируемого раствора.

В случае иммобилизации дитизона на бумаге на зеленой полосе при pH 5–6 (ацетатный буферный раствор) в присутствии Zn, Pb, Hg(II), Ag, Ni, Cu(II), Co(II) появляется красная зона, в присутствии Fe(III) — коричневая и в присутствии Cd — оранжевая. На желтой полосе индикаторной бумаги, содержащей ПАН, при pH 7–9 (боратный буфер) образуются сиреневые зоны в присутствии Zn, Pb(II), Ni, Cu(II), Hg(II), Mn(II) и зеленая в присутствии Co(II). Зависимость длины окрашенной зоны тест-полос от содержания ионов тяжелых металлов нелинейна. Определению $1 \cdot 10^{-5}$ М ионов тяжелых металлов не мешают (не изменяют длину окрашенной зоны) 500 мг/л щелочных и щелочноземельных металлов, хлоридов, ацетатов, 50 мг/л сульфатов, фосфатов, 10 мг/л оксалатов и цитратов, 5 мг/л Fe(III) (при определении дитизоном Fe(III) маскировали тартратом натрия).

Таблица 6.2

Тест-методы определения суммарного содержания ионов тяжелых металлов

Определяемые ионы металлов	Индикаторная система	Способ определения	Диапазон определяемых содержаний, мМ	Литература
Ag, Cd, Co, Cu, Hg(I, II), Ni, Pb, Tl(I), Zn	Дитизон, тиомочевина	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг	Не указан	11
Cd, Co, Cu, Fe(II, III), Mn(II), Ni, Pb, Zn	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	То же	0,1–1,5	12
Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn	Хромогенный реагент, прочно связанный с целлюлозой	—»—	20–500 мг/л	13
	То же	Визуальная оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг после пропускания через них исследуемой жидкости	0,005–0,1 мг/л	13
Ag, Co, Cu, Hg(II), Ni, Pb, Zn	Дитизон	Измерение длины окрашенной зоны тест-полосы	0,002–0,5	6
Co, Cu, Hg(II), Mn(II), Ni, Pb, Zn	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	То же	0,002–0,5	6
Ag, Co, Cu, Hg(II), Ni, Pb, Zn	Дитизон	Визуальная оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг после пропускания через них 20 мл анализируемой жидкости	0,00005–0,001	6
Co, Cu, Hg(II), Mn(II), Ni, Pb, Zn	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	То же	0,0001–0,002	6

Диапазон суммарных содержаний тяжелых металлов, определяемых по интенсивности окраски индикаторных бумаг после пропускания через них 20 мл исследуемого раствора, составляет $(0{,}5\text{–}10) \cdot 10^{-7}$ М при использовании дитизона и $(1\text{–}20) \cdot 10^{-7}$ М при использовании ПАН. Время анализа — 5–10 мин, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,3.

Определение с помощью индикаторных трубок [14]. *Для определения суммарного содержания тяжелых металлов [Cu(II), Co, Ni, Cd, Zn, Pb, Mn(II)] в питьевых, сточных, природных водах и атмосферных осадках можно использовать индикаторные трубки. В основу определения положена цветная реакция взаимодействия ионов металлов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, нековалентно иммобилизованным на гидрофобизованном силикагеле. Тест-средство представляет собой стеклянную трубку (длина — 50 мм, внутренний диаметр — 2 мм), заполненную индикаторным порошком. При пропускании анализируемой пробы через индикаторную трубку с помощью медицинского шприца в трубке возникает окрашенная зона, длина которой пропорциональна содержанию определяемого вещества в анализируемом растворе. Содержание компонентов определяют с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика.*

Тест-средство включает:

- *Индикаторную трубку, заполненную индикаторным порошком.*
- *Ампулу, содержащую 0,5 мл боратного буферного раствора с pH 9,0 (раствор 1).*
- *Медицинский шприц.*
- *Пробирку с притертой пробкой.*

Проведение анализа *К 2 мл анализируемого раствора прибавляют раствор 1 и перемешивают. Полученный раствор пропускают с помощью медицинского шприца через индикаторную трубку. Измеряют длину окрашенной в фиолетовый цвет зоны и определяют содержание металлов с помощью шкалы длин или по уравнению градуировочного графика.*

Характеристики методики *Диапазон определяемых содержаний составляет 0,01–1 мМ, относительное стандартное отклонение 0,06–0,08. Определению не мешают (в кратных количествах): K, Na, Ca $(1 \cdot 10^3)$, Al, Mg (500), Fe(III) в присутствии 0,3 М NaF (100). Воспроизводимость и правильность методики проверена методом «введено — найдено» и анализом стандартных растворов суммы металлов.*

6.1.4. Активный хлор

Содержание так называемого «активного хлора» определяют в дезинфицированной им питьевой воде, воде бассейнов и сточных водах, которые приходится хлорировать, и в некоторых видах сточных вод, загрязненных хлором или соединениями, выделяющими хлор. Под термином «активный хлор» понимают суммарное содержание в воде свободного хлора Cl_2, хлорноватистой кислоты HClO, гипохлорит-ионов ClO^- и хлораминов NH_4Cl, $NHCl_2$, NCl_3.

Для определения активного хлора тест-методами используют реагенты, легко окисляющиеся с образованием окрашенных продуктов, такие как *о*-толидин

или N, N-диэтил-1,4-фенилендиамин (ДФД).

Наиболее часто используют ДФД, поскольку при окислении образуются интенсивно окрашенные продукты (красно-фиолетовые). Содержание активного хлора определяют по интенсивности окраски анализируемой жидкости после внесения в нее раствора реагента, сравнивая ее с цветным диском в компараторе (E. Merck, Macherey-Nagel) или с использованием микрофотометра (табл. 6.3.)

Для определения активного хлора предложен новый реагент FACTS (syringaldazine) [17]

R – OH, NH_2; X, Y, X_1, Y_1 – H, OH

Он использован для пропитки фильтровальной бумаги. В присутствии активного хлора бумага приобретает сиреневую окраску.

Предложен способ изготовления индикаторных бумаг для определения свободного хлора, содержащих в качестве реагента 3,3′,5,5′-тетраметилбензидин [19]. Использованы полимерные держатели с отверстием на конце, которое заклеивают индикаторной бумагой. Использование нерастворимого в воде индикатора, фосфатного буферного раствора

Таблица 6.3

Тест-методы определения активного хлора

Индикаторная система	Принцип определения концентрации	Диапазон определяемых содержаний, мМ	Литература
1-(2-Гидроксинафталин)бензол-4-сульфонат	Визуальный контроль скорости обесцвечивания индикаторной бумаги	5–100	15
2,4-Динитро-1-нафтол	Визуальная оценка степени обесцвечивания индикаторной бумаги	5–100	16
FACTS	Визуальная оценка интенсивности возникающей окраски при контакте индикаторной бумаги с анализируемым раствором	0,5–10	17
Тиокетон Михлера	То же	0,1–3	18
KI, крахмал	—»—	2–100	13
3,3′,5,5′-Тетраметилбензидин	—»—	0,05–25	19
Пенополиуретан	Спектроскопия диффузного отражения	0,2–6	20
N, N-Диэтил-1,4-фенилендиамин	Визуальная оценка интенсивности окраски исследуемой жидкости после внесения в нее индикаторного порошка	0,01–0,3 0,1–2 0,25–15	21
о-Толидин	Определение длины окрашенной зоны тест-полосы	5–500	6
KI, крахмал	Оценка интенсивности окраски анализируемой жидкости после внесения в нее индикаторной бумаги	0,3–8	6
N, N-Диэтил-1,4-фенилендиамин	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг QUANTOFIX®	1–100	8
То же	Система VISOCOLOR® HE	0,02–0,6	8
—»—	Оценка интенсивности окраски жидкости с использованием микрофотометра (NANOCOLOR®)	0,02–10	8

(pH 7,0), полиэфира в качестве стабилизатора и рассматривание интенсивности окраски через отверстие в держателе позволяют определять хлор в диапазоне 0,05–25 мг/л.

Содержание активного хлора можно определять с использованием индикаторных тест-полос по длине окрашенной зоны и по интенсивности окраски исследуемого раствора после внесения в него реактивных бумаг. Для пропитки фильтровальной бумаги в первом случае использовали 0,01 и 0,05 %-ный этанольный раствор *о*-толидина, во втором случае — водные растворы KI и крахмала. Мешающее влияние железа (III) устраняли введением ЭДТА, Na_2HPO_4 в пропиточный или анализируемый раствор. Мешают определению ионы NO_2^-.

В зависимости от концентрации пропиточных растворов в присутствии активного хлора на индикаторной бумаге с *о*-толидином появляется желтая или оранжевая зоны. Диапазон определяемых содержаний активного хлора 5–500 мг/л. Оптимальное значение pH анализируемого раствора 4–7. При концентрации *о*-толидина в пропиточном растворе, равной 0,01 %, длина желтой зоны тест-полосы изменяется от 1 до 65 мм, а при концентрации *о*-толидина 0,05 % — в интервале 1–40 мм. Тест-полосы применяли для определения активного хлора в дезинфицирующих растворах, правильность анализа контролировали титриметрическим методом. Время анализа составляет 10–15 мин, $s_r \leqslant 0{,}2$.

Более низкие концентрации активного хлора (0,3–8 мг/л) определяли колориметрическим методом после внесения в 1 мл анализируемой жидкости реактивной бумаги размером 1 × 1 см, пропитанной KI и крахмалом. После перемешивания в течение 1 мин сравнивали интенсивность окраски жидкости со стандартной цветовой шкалой. Воспроизводимость определения здесь ниже и составляет ⩽ 0,3 [6].

Определение активного хлора с помощью таблеток на основе пенополиуретана [22]. *Тест-средство предназначено для качественной и полуколичественной оценки содержания активного свободного хлора в водопроводной воде и обеззараживающих растворах. Метод основан на окислении концевых толуидиновых групп пенополиуретана активным свободным хлором. О наличии активного свободного хлора судят по изменению окраски таблетки пенополиуретана из белой в желтую; содержание активного свободного хлора определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной цветовой шкалой. Можно определять активный свободный хлор в диапазоне от* 0,2 *до* 8 *мг/л.*

Тест-средство включает:

- *Таблетки пенополиуретана на основе простых эфиров диаметром* 16 *мм, толщиной* 6 *мм и массой* ~ 0,04 *г.*
- *Серную кислоту,* 0,5 *М раствор.*
- *Сосуды с притертыми пробками для встряхивания.*
- *Медицинские пипетки, цилиндр.*
- *Стеклянную палочку.*
- *Цветовую шкалу.*
- *Фильтровальную бумагу.*

Проведение анализа. *В сосуды для встряхивания помещают по* 20 *мл анализируемой пробы воды и добавляют по* 5 *мл* 0,5 *М* H_2SO_4. *В каждый сосуд помещают по одной таблетке пенополиуретана, прожимают ее стеклянной палочкой до удаления пузырьков воздуха и встряхивают* 15 *мин. Растворы сливают, а таблетки подсушивают между двумя листами фильтровальной бумаги, и окраску таблетки сравнивают со шкалой.*

Селективность. *Селективность методики характеризовали фактором селективности, т. е. предельным соотношением сопутствующее вещество / свободный активный хлор, при котором погрешность определения не превышает* 15 %. *Определению* 4 *мг/л свободного активного хлора не мешают (в кратных*

количествах) H_2O_2, Cl^- (10^4), ClO_4^- ($4 \cdot 10^3$), K, Na, Ca, Mg, Zn, Cu(II), $S_2O_8^{2-}$, BrO_3^-, NO_3^- (100), Fe(III) (10).

Воспроизводимость и правильность. *Тест-средство позволяет провести скрининг проб воды на наличие свободного активного хлора и дать положительный ответ о его присутствии при содержании выше 2 мг/л. При визуальном детектировании установлено, что время изменения окраски таблетки из белой в желтую зависит от содержания свободного активного хлора в анализируемой пробе:*

Содержание свободного активного хлора в пробе, мг/л	*Время появления окраски, мин*
2	15
4	7–8
6	5
10	30 ± 0,5 *с*
20	30 ± 0,5 *с*

Количественное извлечение аналитической формы в таблетку пенополиуретана достигается через 15 мин. Воспроизводимость определения свободного активного хлора зависит от его содержания в пробе. Относительное стандартное отклонение (s_r) составляет 0,20–0,30 при содержании свободного активного хлора в пробе 4–10 мг/л; 0,40–0,50 — при содержании хлора меньше 4 мг/л и больше 10 мг/л (n = 6).

Воспроизводимость улучшается при использовании портативного рефлектометра-колориметра «Мультиэкотест» фирмы «Костип». Хлор определяли по градуировочному графику, полученному для серии стандартных растворов. Воспроизводимость определения в этом случае (s_r) составляет 0,05–0,10 при содержании свободного активного хлора в пробе 3–10 мг/л; 0,15 — при содержании меньше 3 мг/л и больше 10 мг/л (n = 6). Правильность методики подтверждена методом введено—найдено в модельном образце на основе водопроводной воды. В этом образце, содержащем 3,2 мг/л свободного активного хлора, найдено 3,1 ± 0,6 мг/л (n = 6, s_r = 0,08).

6.1.5. Определение pH

Значения pH воды и почвенных вытяжек определяют с использованием индикаторных бумаг, колориметрическим или фотометрическим методами (Macherey-Nagel, E. Merck, Hach Co.). Градация pH на цветной шкале может быть в 1; 0,5; 0,3 или 0,2 ед. pH. В табл. 6.4 представлена градация pH индикаторных бумаг, выпускаемых фирмами Macherey-Nagel и E. Merck.

Кислотно-основные индикаторы закрепляют на бумаге как химически [23], так и физической адсорбцией [24]. Обычно используют смеси индикаторов крезолового красного, бромкрезолового синего, диметилового желтого [25], бромтимолового синего, метилового оранжевого, фенолфталеина, ализаринового красного, тимолового синего [26], бромкрезолового пурпурного, метилового красного [5].

Смесь индикаторов для колориметрического определения pH почвенной вытяжки состоит из бромкрезолового зеленого, бромкрезолового

Таблица 6.4

Градация шкал при определении pH с использованием индикаторных бумаг

Индикаторная бумага	Градация
DUOTEST® pH 5–8	5,0–5,3–5,6–5,9–6,2–6,5–6,8–7,1–7,4–7,7–8,0
PEHANON® pH 5,2–6,8	5,2–5,5–5,7–5,9–6,1–6,3–6,5–6,8
PEHANON® pH 6,0–8,1	6,0–6,3–6,6–6,9–7,2–7,5–7,8–8,1
PEHANON® pH 7,2–8,8	7,2–7,4–7,6–7,8–8,0–8,2–8,5–8,8
VISOCOLOR® pH 4,0–10	4,0–4,5–5,0...10,0
pH-Fix 5,1–7,2	5,1–5,4–5,7–6,0–6,3–6,6–6,9–7,2
pH-Fix 7,5–9,5	7,5–7,9–8,2–8,4–8,6–8,8–9,1–9,5
pH-test	7,1–7,4–7,6–7,8–8,0–8,2–8,5–8,8

пурпурного и бромкрезолового красного (0,05 %, 0,1 % и 0,02 % соответственно) [27].

6.2. Катионы*

6.2.1. Серебро

В кислых растворах *п*-диметиламинобензилиденроданин образует малорастворимое соединение серебра [28]. Соль серебра, образованная с желто-коричневым реагентом, окрашена в красно-коричневый цвет:

AgN—CO
CS C=CH—C₆H₄—N(CH$_3$)$_2$
S

На этой реакции основано определение серебра на бумаге. Предел определения в 0,2 М азотной кислоте составляет 0,5 мг/л серебра, определению мешают соли ртути, золота, платины, палладия и меди (I).

Разработаны тесты, основанные на реакции серебра с сульфидом кадмия [29–31]. В России выпускают реактивную бумагу «ИС-1» для

* Определяемые компоненты (катионы) приведены в соответствии с символами элементов.

полуколичественного определения серебра в фиксажных растворах в диапазоне 0,5–10 г/л. Для фиксажных растворов запатентованы способы определения серебра в диапазоне 0–10 г/л, основанные на образовании черного Ag_2S на фильтровальной бумаге [32, 33].

Бумага, пропитанная дитизонатом меди, также может использоваться для определения серебра [34]. В нейтральной среде на тест-полосе образуется сиреневая зона, в кислой среде — красная зона. Длина окрашенной зоны в нейтральной и кислой средах (0,1 М HNO_3) практически одинакова. В диапазоне содержаний серебра 0,5–100 мг/л уравнение градуировочного графика имеет вид $y = 1{,}03x^{0{,}72}$. Определению мешают ртуть и хлориды.

Серебро, наряду со ртутью, образует наиболее прочные комплексы с ДДТК. Разработан тест для полуколичественного определения серебра с использованием бумаги, импрегнированной Cu(ДДТК)$_2$. В кислой среде (0,05–0,1 М HNO_3) наблюдается обесцвечивание коричневой тест-полосы [35]. Определению серебра в 0,1 М HNO_3 не мешает медь и 5-кратные количества ртути. Чувствительность метода 0,5 мг/л серебра.

Для определения серебра в природных водах использована индикаторная бумага, импрегнированная дитизонатом меди [36]. После пропускания с помощью тест-устройства 20 мл анализируемого раствора через индикаторную бумагу интенсивность окраски реакционной зоны сравнивали с цветной шкалой в диапазоне 0,01–2 мг/л.

6.2.2. Алюминий

Определение алюминия тест-методами проводят с использованием органических реагентов, применяемых в фотометрических методах — хромазурола S, алюминона, эрихромцианина R, тиазолилазопирокатехина в присутствии хлорида цетилпиридиния. Реакции протекают при фиксированном значении pH, который поддерживается введением буферных растворов. С алюминоном реакция протекает в щелочной среде при pH 13,5–14,0. Определению мешают ионы Be^{2+}, > 10 мг/л Cu^{2+}, > 50 мг/л $Fe^{2+/3+}$, > 100 мг/л MnO_4^-, PO_4^{3-}, SO_3^-, S^{2-}, > 250 мг/л F^-, > 500 мг/л CN^-, CrO_4^{2-}, VO_3^-, цитратов, SO_4^{2-}. Определению алюминия с хромазуролом S или эрихромцианином R мешают 1 мг/л Co^{2+}, > 5 мг/л Cr^{3+}, Cd^{2+}, > 10 мг/л $Fe^{2+/3+}$, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}.

Описанные тест-методы представлены в табл. 6.5. Определение алюминия в сточных водах и почвенных вытяжках проводят после устранения мешающих элементов путем их маскирования или ионного обмена.

В случае применения иммобилизованного на бумаге ассоциата тиазолилазопирокатехин — цетилпиридиний и пропускании через реактивную бумагу 20 мл раствора алюминия на желтой бумаге появляется розовая и при больших концентрациях красная окраска реакционной зоны.

Таблица 6.5

Тест-методы определения алюминия

Реагент	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Способ определения	Литература
Алюминон	10–250	Система Merckoquant®	37
	5–500	Система QUANTOFIX®	8
Тиазолилазопирокатехин, цетилпиридиний	1–50	Определение длины окрашенной зоны тест-полосы	5
	0,01–0,5	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг после пропускания через них 20 мл анализируемого раствора	38
Хромазурол S	0,07–6	Система Microquant®	38
Эрихромцианин R	0,01–1	Система NANOCOLOR®	8

Диапазон определяемых содержаний алюминия 0,01–0,5 мг/л [38]. Определение проводили в среде ацетатно-аммиачного буферного раствора при pH 3–5. В этих условиях определению алюминия не мешают 1000-кратные количества щелочных и щелочноземельных металлов, Zn, Cd, Cl^-, SO_4^{2-}. Мешают определению Fe(III), F^-, PO_4^{3-}, Mo(VI), W(VI), Sb(III), Ga, Sn(IV), Ge(IV), Zr(IV), Ti (IV), V (V). Мешающее влияние 100-кратных количеств Fe (III) можно устранить восстановлением его аскорбиновой кислотой. Данная система использована для определения алюминия в питьевой (водопроводной) воде. Для анализа отбирали 20 мл воды, добавляли 1 мл 0,1%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 5 мл ацетатного буферного раствора с pH 4,5, перемешивали, набирали в шприц и пропускали через реактивную бумагу с использованием тест-устройства. Концентрацию алюминия оценивали по стандартной цветовой шкале. Время анализа составляет 10–20 мин.

6.2.3. Аммоний

Метод Несслера — наиболее принятый и распространенный для определения аммиака и аммонийных соединений. Он основан на образовании коллоида, окрашенного в красно-бурый цвет:

$$2NH_3 + 2HgI_4^{2-} \longrightarrow NH_2Hg_2I_3 + 5I^-.$$

Растворы поглощают излучение в широком диапазоне длин волн: для $\leqslant$ 0,2 мг/л NH_4^+ при 400–425 нм, для 1 мг/л при 550–580 нм.

Более чувствительным является индофенольный метод. Фенол, обработанный гипохлоритом щелочного металла, в присутствии аммиака

6 Зак. 35

образует индофеноловую синь:

$$NH_3 + NaOCl \longrightarrow NH_2Cl + NaOH$$
$$C_6H_5OH + NH_2Cl + NaOH \longrightarrow HO{-}C_6H_4{-}NH_2 + NaCl + H_2O$$

п-Аминофенол окисляется гипохлоритом до *п*-бензохинонимина:

$$HO{-}C_6H_4{-}NH_2 + NaOCl \longrightarrow O{=}C_6H_4{=}NH + NaCl + H_2O$$

Это соединение хлорируется гипохлоритом, давая *п*-бензохинонхлоримин:

$$O{=}C_6H_4{=}NH + NaOCl \longrightarrow O{=}C_6H_4{=}NCl + NaCl$$

В щелочной среде *п*-бензохинонхлоримин взаимодействует с фенолом, давая индофеноловую синь:

$$O{=}C_6H_4{=}NCl + C_6H_5{-}OH + 2NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow O{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}ONa + NaCl + H_2O$$

В качестве катализатора этой реакции применяют нитропруссид натрия. Вместо фенола применяют 1-нафтол, 2-метил-8-гидроксихинолин, гваякол, крезолы, салициловую кислоту, 8-гидроксихинолин, тимол и др. Метод отличается избирательностью и позволяет определять ионы аммония без предварительной отгонки в сточных и природных водах. Не мешают определению меламин, дицианамид, карбамид, циануровая кислота и другие азотсодержащие соединения. Мешают сульфиды и сероводород, восстановители, реагирующие с гипохлоритом.

Указанные выше способы применяют для тест-определения ионов аммония в водах и почвенных вытяжках (табл. 6.6).

6.2.4. Мышьяк

Все известные тест-методы определения мышьяка основаны на выделении его из воды или почвенных вытяжек в виде арсина с использованием цинка и сульфата меди. Мышьяк (V) восстанавливают до мышьяка (III) в кислой среде иодидом калия. При действии газообразного

Таблица 6.6

Тест-методы определения аммония

Реагент	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Способ определения	Литература
Реактив Несслера	10–400	Тест-полосы QUANTOFIX®	8
8-Гидроксихинолин, нитропруссид натрия, $CaOCl_2$	2–20	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг	5
	0,5–20	Оценка интенсивности окраски анализируемой жидкости после внесения индикаторных бумаг	5
Тимол, хлорамин	0,2–3	Система VISOCOLOR® ECO	8
Салициловая кислота, хлорамин	0,2–10	Система VISOCOLOR®	8
	0,02–0,5	Система VISOCOLOR® HE	8
	0,025–10	Системы Aquamerck®, Aquaquant®, Microquant®	21

AsH_3 на фильтровальную бумагу, пропитанную нитратом серебра или бромидом ртути, она окрашивается в желтый или коричневый цвет [5, 8, 30]. Содержание мышьяка определяют по цветной шкале в диапазоне 0,05–3 мг/л. Предложены устройства для получения AsH_3 [5, 39], представляющие собой стеклянную или полимерную емкость, в которой находятся Zn, $CuSO_4$, KI и ампула с кислотой. После введения анализируемого раствора ампулу раздавливают и емкость закрывают пробкой с газоотводной трубкой, которую покрывают индикаторной бумагой. Выделяющийся арсин проходит через бумагу и окрашивает ее. Определению мешают сурьма, германий, фосфаты. Последние устраняют введением в газоотводную трубку ваты, пропитанной ацетатом свинца для поглощения фосфина.

6.2.5. Бериллий

Для определения 1–150 мг/л бериллия в сточных водах с погрешностью 10 % предложена индикаторная трубка, заполненная ионитом и иммобилизованным на нем хромазуролом S [40].

6.2.6. Висмут

Предложены индикаторные полосы РИБ-Висмут-Тест, представляющие собой бумажную полоску с ковалентно закрепленным реагентом [13]. Светло-желтый реагент с ионами висмута дает комплекс светло-зеленого цвета. Диапазон определяемых содержаний при pH 1,0: 0,01–0,2 мг/л при пропускании 20 мл анализируемого раствора через бумагу с помощью концентрирующего устройства. При pH 1–2 реакция отличается высокой избирательностью

Предложено определение висмута с использованием бумаги, импрегнированной диэтилдитиокарбаминатом железа [35]. Определение висмута (III) проводили по длине обесцвеченной зоны на коричневой тест-полосе при pH 1–5 в диапазоне 1–500 мг/л. Определение неизбирательно, мешают свинец, кобальт, медь, серебро, ртуть. Эта система может быть использована при определении висмута в растворах, не содержащих указанных элементов, или после их отделения (маскирования).

6.2.7. Кальций

Глиоксаль-бис-2-гидроксианил использован для определения кальция в присутствии магния на индикаторных бумагах и при тест-титровании (QUANTOFIX®, Macherey-Nagel; Merckoquant®, E. Merck). Диапазоны определяемых содержаний кальция 10–100 мг/л с использованием индикаторных бумаг и 3–40 мг/л при тест-титровании. При этом около 1000 мг/л Mg^{2+} не мешают определению. Объектами анализа служат сточные и природные воды, почвенные вытяжки.

Определение кальция в сумме с магнием описано в разделе 6.1.1.

6.2.8. Кадмий

Для определения кадмия предложены пенополиуретановые кубики, пропитанные дитизоном [41]. Кубики помещают в 1–2 мл раствора, и в присутствии кадмия они изменяют цвет из зеленого в оранжево-красный. Полуколичественное определение проводят в диапазоне 0,1–10 мг/л кадмия, используя в качестве шкалы серию окрашенных кубиков с размером ребра 4 мм. Для определения 0,01–0,05 мг/л кадмия пропускают 100 мл раствора через колонку, заполненную кубиками. Мешают определению хром (VI), марганец (VII), серебро, цинк, свинец, ртуть и сульфиты.

Кадмий можно определять с помощью реактивной индикаторной бумаги РИБ-Кадмий-Тест [13]. Определение основано на реакции хромогенного реагента, прочно связанного с целлюлозной бумагой. Окраска меняется от желто-оранжевой до коричневой. Максимум спектра отражения бумаги с реагентом 460 нм, комплекса — 560 нм. Диапазоны определяемых концентраций 0,003–0,01–0,03–0,05–0,1 мг/л кадмия при пропускании 20 мл пробы через реакционную зону 6 мм с помощью карманного концентрирующего устройства. Определение проводят при

pH 6. Определению кадмия не мешают 1000 мг/л K^+, Na^+, SO_4^{2-}, Cl^-, 500 мг/л Ca^{2+}, 100 мг/л Al^{3+}, Ba^{2+}, $V^{4+/5+}$, Ga^{3+}, $Fe^{2+/3+}$, La, Mg, Mn, Sn^{2+}, $Pt^{2+/4+}$, Pb, Ag, Ti, $Cr^{3+/6+}$, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}, F^-, 5 мг/л Pd, Hg. Мешающее влияние цинка устраняют 0,01 М раствором гексацианоферрата (II) калия, меди — 5%-ным раствором тиомочевины или боратным буферным раствором.

Предложен более избирательный тест-метод определения кадмия с использованием бумаги, импрегнированной дитизонатом цинка [34]. Определение кадмия проводили при pH 3–7. В присутствии кадмия протекает обменная реакция:

$$Zn(ДТЗ)_2 + Cd^{2+} \longrightarrow Cd(ДТЗ)_2 + Zn^{2+},$$

при этом малиновая бумага становится оранжевой. Максимум диффузного отражения реактивной бумаги 530 нм, в присутствии кадмия — 440 нм. При пропускании с использованием концентрирующего устройства 20 мл анализируемого раствора через такую бумагу на ней образуется оранжевая зона, интенсивность окраски которой пропорциональна концентрации кадмия в диапазонах 0,005–0,01–0,05–0,1–0,5 и 1 мг/л. Важно отметить, что определению кадмия не мешает цинк.

При использовании тест-полос, заклеенных в полимерную пленку, длина окрашенной зоны пропорциональна концентрации кадмия (табл. 6.7).

Определение с помощью индикаторного порошка [43]. *Для определения кадмия в питьевых, природных и сточных водах и атмосферных осадках предложен индикаторный порошок. Он представляет собой нековалентно модифицированный комплексообразующим аналитическим реагентом бромбензтиазо сорбент на основе оксида кремния. После контакта с анализируемым раствором индикаторный порошок окрашивается в сине-фиолетовый цвет. Интенсивность окраски, пропорциональная содержанию кадмия в растворе, может быть оценена визуально с помощью цветовых шкал, а также с применением твердофазной спектрофотометрии или спектроскопии диффузного отражения. Для измерения интенсивности отражения использован портативный карманный рефлектометр «Мультиэкотест» фирмы Костип, Россия.*

Тест-средство включает:

- *Индикаторный порошок (0,15 г).*
- *Ампулу, содержащую 5 мл боратного буферного раствора (раствор 1).*
- *Пробирку с притертой пробкой.*
- *Пипетку-дозатор.*

Для проведения анализа нужен портативный фотометр или рефлектометр.

Проведение анализа. *К 25 мл анализируемой жидкости добавляют раствор 1, индикаторный порошок и перемешивают 20–25 мин. С помощью пипетки-дозатора сорбент отделяют от раствора и измеряют его оптическую плотность или диффузное отражение с помощью портативных приборов. Оптическую*

Таблица 6.7

Тест-методы определения кадмия

Реагент	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Способ определения	Литература
Бромпирогаллоловый красный, 1,10-фенантролин	1–10	Определение длины окрашенной зоны тест-трубки	42
Дитизон	0,1–10	Визуальная оценка интенсивности окраски пенополиуретана	41
Дитизон	0,01–0,05	Определение длины окрашивания пенополиуретановых кубиков в трубке	41
Целлюлоза с группами формазана	0,03–1	Оценка интенсивности окраски бумаг	13
Дитизонат цинка	0,1–200	Определение длины окрашенной зоны тест-полосы	34
Дитизонат цинка	0,005–1	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг после пропускания через них 20 мл анализируемого раствора	34
Кадион	0,1–2	Система NANOCOLOR®	8
Дитизон	0,002–0,5	Система NANOCOLOR®	8

плотность следует измерять при 620 *нм, диффузное отражение с использованием оранжевого светодиода при* 620 *нм. Содержание кадмия в растворе определяют по градуировочным графикам.*

Характеристика методики. *Диапазоны определяемых содержаний и относительные стандартные отклонения составляют* 0,05–0,5 *мг/л и* 0,06–0,11 *при твердофазно-спектрофотометрическом определении,* 0,005–0,03 *мг/л и* 0,04–0,13 *при измерении интенсивности диффузного отражения.*

Определению не мешают (в кратных количествах): K, Na ($1 \cdot 10^6$), Ca ($1{,}5 \cdot 10^4$), Zn ($3 \cdot 10^3$), Fe(III) (500). *Мешающее влияние меди (II) устраняют введением тиомочевины. Воспроизводимость и правильность разработанной методики проверены методом «введено — найдено». Так, при введении* 0,080 *и* 0,200 *мг/л кадмия методом твердофазной спектрофотометрии найдено* 0,077 ± 0,008 *и* 0,205 ± 0,011 *мг/л кадмия; при введении* 0,010 *и* 0,020 *мг/л кадмия методом спектроскопии диффузного отражения найдено* 0,011 ± 0,001 *и* 0,018 ± 0,002 *мг/л кадмия соответственно.*

В качестве модельных растворов были проанализированы образцы природной, водопроводной воды и озолята молока, в которых найдено 0,090 ± 0,008; 0,035 ± 0,003 *и* 0,008 ± 0,003 *мг/л кадмия соответственно.*

Определение кадмия с помощью индикаторных трубок [44]. *Предложены индикаторные трубки для определения кадмия в технологических растворах. Тест-средство представляет собой стеклянную трубку (длина —* 50 *мм, внутренний диаметр —* 1 *мм), заполненную индикаторным порошком. После добавления комплексообразующих реагентов к анализируемой пробе и пропускания с помощью медицинского шприца полученного окрашенного раствора через индикаторную трубку в ней возникает окрашенная зона, длина которой пропорциональна концентрации кадмия в анализируемом растворе. Эту концентрацию определяют с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика. В основу положена цветная реакция кадмия с* 1,10-*фенантролином и бромпирогаллоловым красным в растворе и сорбция образовавшегося окрашенного соединения в индикаторной трубке.*

Тест-средство включает:

- *Индикаторную трубку, заполненную индикаторным порошком.*
- *Ампулу, содержащую* 0,3 *мл* $2{,}5 \times 10^{-5}$ *М раствора бромпирогаллолового красного (раствор* 1).
- *Ампулу, содержащую* 0,3 *мл* 9×10^{-5} *М раствора* 1,10-*фенантролина (раствор* 2).
- *Ампулу, содержащую* 0,4 *мл боратного буферного раствора (раствор* 3).
- *Медицинский шприц.*
- *Пробирку с пробкой для перемешивания раствора.*

Проведение анализа. *К* 1 *мл исследуемого раствора прибавляют раствор* 1, *раствор* 2, *раствор* 3 *и перемешивают. Полученный окрашенный раствор пропускают с помощью медицинского шприца через индикаторную трубку. Измеряют длину окрашенной в фиолетово-розовый цвет зоны и определяют содержание кадмия с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика.*

Характеристика методики. *Диапазон определяемых содержаний* 1–10 *мг/л. Относительное стандартное отклонение* 0,06–0,08.

Определению не мешают (в кратных количествах): Al (50), Ni (25), Zn, Co, Mn(II) (10), Pb (2). *Воспроизводимость и правильность разработанной методики проверена методом «введено — найдено» и сопоставлением результатов анализа с результатами определения инструментальными методами. Проведенное исследование свидетельствует о хорошей правильности и воспроизводимости определения кадмия, сопоставимой с правильностью и воспроизводимостью инструментальных измерений.*

6.2.9. Кобальт

Для определения кобальта используют индикаторные бумаги, содержащие тиоцианат, 1-нитрозо-2-нафтол, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-тиазолилазо)резорцин или целлюлозу с химически иммобилизованным формазаном (табл. 6.8). В последнем случае достигнута наибольшая чувствительность определения (0,01 мг/л) при определении концентрации по интенсивности окраски индикаторных бумаг после пропускания через них с использованием концентрирующего устройства 20 мл анализируе-

Таблица 6.8

Тест-методы определения кобальта

Реагент	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Способ определения	Литература
KSCN, $Na_2S_2O_3$	10–1000	Система Merckoquant®	45
KSCN	0,1–4	Оценка интенсивности окраски таблеток из пенополиуретана	46
KSCN, Амберлит LA-1	0,3–500	Оценка интенсивности окраски таблеток из пенополиуретана	47
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	0,05–0,5	Оценка интенсивности окраски дисков после пропускания через них анализируемого раствора	48
	0,1–1	Оценка интенсивности окраски носителя	49
1-Нитрозо-2-нафтол	0,06–0,6	Определение длины окрашенной зоны на индикаторном порошке в тест-трубке	50
Комплекс никеля с 1-нитрозо-2-нафтолом	0,3–5	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг	51
4-(2-Тиазолилазо)резорцин	0,06–2	Оценка интенсивности окраски носителя	52
Целлюлоза с группами формазана	0,01–100	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг без концентрирования и с концентрированием продуктов реакции	13

мого раствора. Определению мешают Cu^{2+}, $Fe^{2+/3+}$, для их устранения использованы тиосульфат и фосфат натрия.

Определение кобальта с помощью таблеток на основе пенополиуретана [53, 54]. *Это тест-средство предназначено для качественной и полуколичественной оценки концентрации кобальта в природных водах. Метод основан на сорбции голубых тиоцианатных комплексов таблеткой пенополиуретана. О наличии кобальта судят по изменению окраски таблетки пенополиуретана из белой в голубую; содержание кобальта определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной цветовой шкалой. Можно определять кобальт в диапазоне от* 0,1 *до* 4 *мг/л.*

Тест-средство включает:

- *Таблетки пенополиуретана на основе простых эфиров диаметром* 16 *мм, толщиной* 6 *мм и массой* ~ 0,04 *г.*
- *Тиоцианат калия, навески по* 1,2 *г и фторид натрия, навески по* 0,1 *г.*
- *Серную кислоту,* 2 *М раствор.*
- *Сосуды с притертыми пробками для встряхивания.*
- *Медицинские пипетки, цилиндр.*
- *Стеклянную палочку.*
- *Цветовую шкалу.*
- *Фильтровальную бумагу.*

Проведение анализа. *В сосуды для встряхивания помещают по* 20 *мл анализируемой пробы воды и добавляют последовательно по* 0,2 *мл* 2 *М* H_2SO_4 (5–7 *капель), навески* KSCN *и* NaF. *Раствор перемешивают до полного растворения солей. В каждый сосуд опускают по одной таблетке пенополиуретана, прожимают ее стеклянной палочкой до удаления пузырьков воздуха и встряхивают* 15 *мин. Растворы сливают, а таблетки подсушивают между двумя листами фильтровальной бумаги, и окраску таблетки сравнивают со шкалой.*

Селективность. *Селективность методики характеризовали фактором селективности, т. е. предельным соотношением сопутствующее соединение: кобальт, при котором погрешность определения не превышает* 15 %. *Определению* 2 *мг/л кобальта не мешают в кратных количествах* Cr(III) ($3 \cdot 10^5$), Mg, Ca, Sr, Ba, Ni ($1 \cdot 10^5$), Tl(I) ($8 \cdot 10^3$), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Fe(III), As(III), Mn(II) (10^3), Zn(II) (50).

Воспроизводимость и правильность. *Тест-средство позволяет провести скрининг проб воды на наличие кобальта и дать положительный ответ о его присутствии при его содержании выше* 0,1 *мг/л.*

Время появления характерной для тиоцианатных комплексов кобальта голубой окраски в таблетке пенополиуретана зависит от содержания кобальта в пробе:

Содержание кобальта в пробе, мг/л	*Время появления окраски, с*
0,1	30
0,5	20
1,0	10
2,0	5
4,0	5

Количественное извлечение аналитической формы в таблетку пенополиуретана достигается через 15 *мин.*

Воспроизводимость визуального тест-определения кобальта зависит от его содержания в пробе. Относительное стандартное отклонение (s_r) *составляет* 0,10–0,20 *при содержании кобальта* 0,5–2 *мг/л;* 0,30–0,40 — *при содержании кобальта меньше* 0,5 *мг/л и больше* 2 *мг/л* ($n = 6$).

Воспроизводимость определения кобальта улучшается при использовании портативного рефлектометра-колориметра «Мультиэкотест» фирмы «Костип». Принцип действия прибора основан на измерении отражения света окрашенных образцов. Кобальт определяли по градуировочной зависимости, полученной для серии стандартных растворов. Относительной стандартное отклонение (s_r) *в этом случае составляет* 0,05–0,10 *при содержании кобальта* 0,1–2 *мг/л;* 0,15 — *при содержании кобальта больше* 2 *мг/л* ($n = 6$).

*Правильность методики подтверждена анализом двух стандартных образцов воды: СОВ-*1, *содержащего по паспорту по* 1 *мг/мл* Ag, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Al, 2 *мг/мл* Fe, 4 *мг/мл* Pb, *и ГСОРМ-*2, *содержащего по паспорту по* 1 *мг/мл* Co, Ni, Sr, Cu, Cr, Fe, *разбавленных в* 1000 *раз. Найдено кобальта* 1,03 ± 0,03 *и* 0,95 ± 0,1 *мкг/мл соответственно* ($n = 6$, $s_r = 0{,}05$).

6.2.10. Хром

Хром (VI) можно определять [55, 56] с использованием таблеток на основе пенополиуретана [55, 56]. Тест-средство предназначено для качественной и полуколичественной оценки содержания хрома (VI) в природных водах. Метод основан на сорбции хрома (VI) из 1 М раствора H_2SO_4, содержащего $2 \cdot 10^{-4}$ М тетрафенилбората натрия, таблеткой пенополиуретана, модифицированной дифенилкарбазидом в присутствии пластификатора. О наличии хрома (VI) судят по изменению окраски таблетки пенополиуретана из светло-розовой в синюю; содержание хрома (VI) определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной цветовой шкалой. Определению хрома (VI) не мешают 10-кратные количества Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Fe(II). Тест-средство позволяет определять от 0,01 до 0,2 мг/л хрома (VI).

6.2.11. Медь

Для качественного и полуколичественного определения меди тест-методами предложено большое число реагентов. Например, использован такой состав раствора для пропитки бумаги: 2 г хлорида гидроксиламина, 0,4 г аскорбиновой кислоты, 4 г винной кислоты, 0,8 г цитрата натрия, 100 мл воды, смешанные и доведенные 2 М раствором NaOH до pH 2,6, второй пропиточный раствор содержит 0,25 г. 2,2'-дихинолила, 5 г нонилфенолполигликолевого эфира, 100 мл метанола, смешанных с 0,3 % 10 М соляной кислоты [57].

Кроме купроина (2,2'-дихинолила), в качестве комплексообразующих реагентов применяют неокупроин, батокупроин, 2,2'-дипиридил и др. [58, 59]. Чувствительность определения меди составляет 0,5–5 мг/л.

Купризон (бис-циклогексаноноксалилдигидразон) рекомендован в качестве специфичного и чувствительного реагента на медь [59]. Хелатное соединение с медью имеет интенсивно синий цвет. При погружении бумаги в исследуемый раствор и сравнении полученной окраски со стандартной цветовой шкалой рабочий диапазон составляет 2–200 мг/л. Определению меди не мешают 500 мг/л Ca, Mg, 100 мг/л Cd, K, Na, Ni, Zn, Al, Fe (II, III), Ba, V, Bi (III), In, Y, Co, La, Li, Mn(II), Mo, Sn(II), Ag, Pb, Sc, Sr, Sb(III), Ti(IV), Cr(III, VI), Zr, 5 мг/л Pd, Hg (II), 1 мг/л Be, 100 мг/л Br^-, Cl^-, NO_3^-, NO_2^-, SCN^-, PO_4^{3-}, SO_3^{2-}.

Для определения малых количеств меди предложен способ нанесения на пенополиуретановые (ППУ) кубики диэтилдитиокарбамината

свинца [41, 60]. В 1–2 мл исследуемого раствора с концентрацией меди 0,05–10 мг/л помещают кубик ППУ и встряхивают. Цвет кубика изменяется из бесцветного в желто-красный. Пробы с концентрацией 0,01–0,05 мг/л меди анализируют пропусканием 100 мл пробы через колонку, заполненную ППУ кубиками. Длина окрашенной зоны кубиков пропорциональна концентрации меди. Определению мешают серебро, ртуть и иодиды.

Запатентована методика экспрессного определения 0,05–0,9 мг/л меди в жидкостях с использованием иминодиацетатной смолы (ИС) и диэтилдитиокарбамината натрия в качестве хелатообразующего реагента [61]. Анализируемый раствор (50–200 мл) с pH 2–7 пропускают со скоростью 0,08–0,33 мл/с через стеклянную трубку, заполненную 15 мг ИС с размером частиц 0,3–1 мм. Концентрацию меди в диапазоне 0,5–10 мг/л определяют сравнением интенсивности полученной коричневой окраски с градуировочной шкалой.

Для определения меди в диапазоне 0,05–2 мг/л предложено использовать индикаторную бумагу, пропитанную тиокетоном Михлера [62]. Определению не мешают 10 мг/л железа, никеля, кобальта, кадмия, цинка, свинца, алюминия, хрома, ванадия, ртути и др. элементов. Тест предложен для определения меди в питьевой воде.

Предложены реактивные индикаторные полосы РИБ-Медь-Тест [13, 63]. Определение основано на цветной реакции ионов меди с реагентом, прочно связанным с целлюлозной бумагой. Максимум спектра диффузного отражения реактивной бумаги в присутствии меди 580 нм и постоянен при pH 4–7. Определение меди проводят в диапазоне концентраций 0,001–0,1 мг/л пропусканием 20 мл исследуемой пробы через реакционную зону диаметром 6 мм с помощью концентрирующего устройства. Определению меди не мешают многие элементы. В природных водах органические вещества могут оказывать на определение меди маскирующее влияние, поэтому требуется предварительная обработка пробы для разрушения комплексов. Определение меди проводят при pH 4–5.

В рассмотренных методах количество меди определяют по интенсивности окраски индикаторных бумаг, опускаемых в исследуемую жидкость. Предложен способ определения меди с использованием тест-полос, импрегнированных диэтилдитиокарбаминатами (ДДТК) железа (III), цинка и свинца [34], в котором медь определяли по длине окрашенной в коричневый цвет зоны тест-полосы. На всех бумагах в присутствии меди образовывалась коричневая зона с четкими границами. Кислотность среды практически не влияет на определение меди с бумагой, пропитанной $Pb(ДДТК)_2$. В 2 М HCl и до pH 14 длина окрашенной зоны не изменяется (рис. 6.1). В кислой среде (>2 М HCl) окрашенная зона размывается и длину ее трудно определить. Для бумаг, импрегнированных $Zn(ДДТК)_2$ и Fe(ДДТК), оптимальным является интервал pH 1–12. Зависимость дли-

ны окрашенной зоны тест-полосы от концентрации меди практически для всех трех тест-систем одинакова. Уравнение градуировочного графика в диапазоне содержания меди 0,05–500 мг/л — $y = x/(0{,}71 + 0{,}014x)$. Нижняя граница определяемых содержаний меди составляет 0,05 мг/л (длина окрашенной зоны 0,3–0,5 мм). Определение меди достаточно избирательно, определению мешают лишь ртуть, палладий и серебро, которые препятствуют образованию окрашенной зоны. На определение меди в природных водах при pH 6–9 оказывают влияние органические вещества, присутствующие в воде (гуминовые и фульвокислоты).

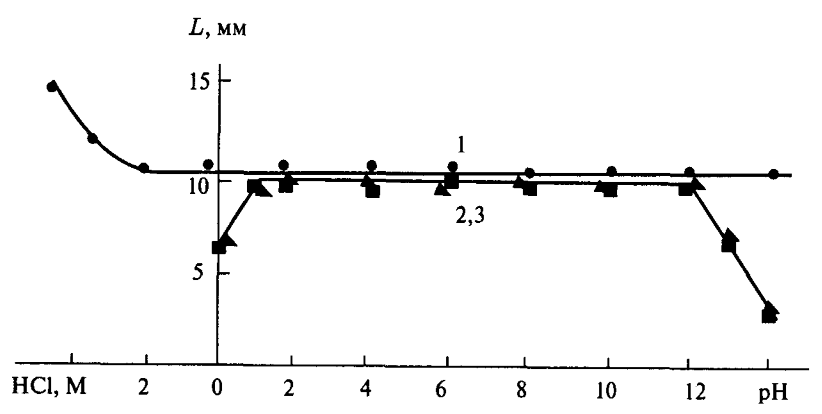


Рис. 6.1. Влияние кислотности на длину окрашенной зоны тест-полос при определении меди с $Pb(ДДТК)_2$ (1), $Zn(ДДТК)_2$ (2) и $Fe(ДДТК)_2$ (3). $c(Cu)$ = 10 мг/л

Добавление в воду соляной кислоты до pH 1,0 приводит к разрушению комплексов меди с органическими веществами и переводу ее в реакционноспособную форму.

С применением изученных тест-систем разработаны экспресс-методики определения меди в разнообразных объектах. К 1 мл пробы добавляли 1–2 капли 2 М HCl, перемешивали и опускали тест-полосы. Для определения подвижных форм меди в почвах к 10 г высушенной и измельченной почвы добавляли 10 капель 2 М HCl и 10 мл воды, полученную смесь перемешивали в течение 10–15 мин и затем в суспензию опускали тест-полосы. Для определения меди в природных водах использовали бумагу, импрегнированную диэтилдитиокарбаминатом свинца. При пропускании с помощью концентрирующего устройства 20 мл анализируемого раствора (pH 1–2) через такую бумагу на ней образуется коричневая зона, интенсивность окраски которой пропорциональна концентрации меди в диапазоне 0,001–1 мг/л [36].

Определение меди с помощью индикаторных трубок [64]. *Для определения меди (II) в сточных, природных и питьевых водах, атмосферных осадках, технологических растворах, озолятах пищевых продуктов, биологических жидкостях предложены индикаторные трубки. Тест-средство представляет собой стеклянную трубку (длина — 50 мм, внутренний диаметр — 1–2 мм), заполненную индикаторным порошком. При пропускании анализируемой пробы через трубку с помощью медицинского шприца в трубке возникает окрашенная зона. Длина окрашенной зоны пропорциональна концентрации меди. Эту концентрацию определяют с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика. В основу определения положена цветная реакция взаимодействия меди (II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, включенным в состав индикаторного порошка. Высокая селективность определения достигается за счет проведения реакции в кислой среде.*

Тест-средство включает:

- *Индикаторную трубку, заполненную индикаторным порошком.*
- *Ампулу, содержащую 0,2 мл 0,1 М раствора HCl (раствор 1).*
- *Медицинский шприц.*
- *Пробирку с притертой пробкой для перемешивания раствора.*

Проведение анализа. *К 2 мл анализируемой жидкости прибавляют раствор 1 и перемешивают. Полученную смесь пропускают с помощью медицинского шприца через индикаторную трубку. Измеряют длину окрашенной в фиолетовый цвет зоны, и определяют содержание меди с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика.*

Характеристика методики. *Диапазон определяемых содержаний 0,06–0,3 мг/л для трубок с внутренним диаметром 1,0 мм, 0,12–0,4 мг/л для трубок с внутренним диаметром 2,0 мм. Относительное стандартное отклонение 0,06–0,08. Определению не мешают кратные количества K, Na, ($1 \cdot 10^4$), Ca (300), Mg (75), Pb (50), Ni (40), Zn (30), Al (25), сопоставимые количества Mn(II) и Co(II). Воспроизводимость и правильность методики проверена анализом стандартного образца суммы металлов и методом «введено — найдено».*

6.2.12. Железо

Для определения железа предложены реактивные бумаги, содержащие, как правило, 1,10-фенантролин, батофенантролин или гексацианоферраты (II, III) калия [55]. Предел обнаружения железа 3 мг/л.

Предложен тест для определения Fe(III) [56], в котором бумагу пропитывают 3 %-ным раствором этилендиаминдигидроксибензилфосфониевой кислоты. В присутствии 5 мг/л железа цвет бумаги светло-розовый, в присутствии 50 мг/л — розовый, 500 мг/л — красный, 1000 мг/л — коричнево-красный.

Предложена пластинка для определения Fe(II) в присутствии ионов меди и цинка [67, 68]. На прозрачной пластинке последовательно нанесено два слоя — для подготовки и для определения. Слой для определения содержит двунатриевую соль 2-(5-нитро-2-пиридилазо)-5-(N-пропил-N-сульфопропиламино)фенола. Слой для подготовки содержит реагент, маскирующий медь и цинк, а также восстановитель для Fe(III). Концентрация железа определяется по интенсивности окраски пластины после нанесения на нее исследуемой пробы.

Определение железа (II, III) можно проводить с использованием хромогенного реагента, прочно связанного с целлюлозной бумагой [13, 69], при этом окраска меняется от светло-желтой до серо-зеленой. Максимум спектра отражения комплекса размытый и находится в области 400–700 нм. Погружением реактивной бумаги в исследуемую пробу определяют 10–200 мг/л железа (II, III), сравнивая интенсивность окраски со стандартной цветовой шкалой. Этот тест отличается избирательностью.

Предложен экспрессный полуколичественный тест для определения железа в питьевой воде [70]. Определение проводят с использованием фенилфлуорона и хлорида цетилпиридиния на бумаге. Предел обнаружения 0,2 мг/л. Определению не мешают 10 мг/л молибдена, вольфрама, ванадия, свинца, алюминия, меди, кобальта, никеля, кадмия, олова и цинка.

Известен чувствительный тест-метод определения железа в природных водах [13, 69]. К 100 мл пробы прибавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и обрабатывают ацетатным буферным раствором с pH 3–4. Пропускают 20 мл полученного раствора через зону 6 мм реактивной индикаторной бумаги (на основе иррегулярной 4-хлор-1-изохинолон-3-карбонилгидразонил-α-целлюлозы или 8-гидрокси-5,7-дихлорхинолин-1-ил-гидразон-α-целлюлозы) с помощью карманного концентрирующего устройства. В присутствии железа появляется серо-фиолетовая или фиолетовая окраска. Максимум спектра диффузного отражения бумаги с реактивом составляет 420 нм, с комплексом 580 нм. Диапазоны определяемых концентраций железа (II, III) 0,01–0,025–0,05–0,1–0,2 мг/л. Определению не мешают многие ионы металлов, содержащиеся в природных водах.

Предложен тест на железо (II, III), позволяющий определять концентрацию по длине окрашенной зоны тест-полос [71]. Использована фильтровальная бумага, импрегнированная осадками $Ag_4[Fe(CN)_6]$, $Pb_2[Fe(CN)_6]$, $Co_2[Fe(CN)_6]$, $Cu_2[Fe(CN)_6]$. Первые две бумаги имели белый цвет, бумага с $Co_2[Fe(CN)_6]$ — сиреневая, с $Cu_2[Fe(CN)_6]$ — коричнево-красная. В присутствии железа (III) на тест-полосах появлялись синие зоны с четко ограниченными краями. На рис. 6.2 показана оптимальная область кислотности, при которой длина окрашенной зоны тест-полосы практически не меняется. Штриховая линия показывает области, где получена размытая зона с нечеткими краями. Для бумаги, импрегнированной $Co_2[Fe(CN)_6]$, оптимальным является интервал pH 1–4; для бумаги с $Cu_2[Fe(CN)_6]$ — pH 1–2,5; для бумаги с $Pb_2[Fe(CN)_6]$ — pH 4–5 и для бумаги с $Ag_4[Fe(CN)_6]$ — pH 2–4.

При определении железа с $Co_2[Fe(CN)_6]$ определению мешают медь (окрашенная зона), цинк, свинец, если их концентрации превышают содержание железа (обесцвеченная зона). При использовании бумаги,

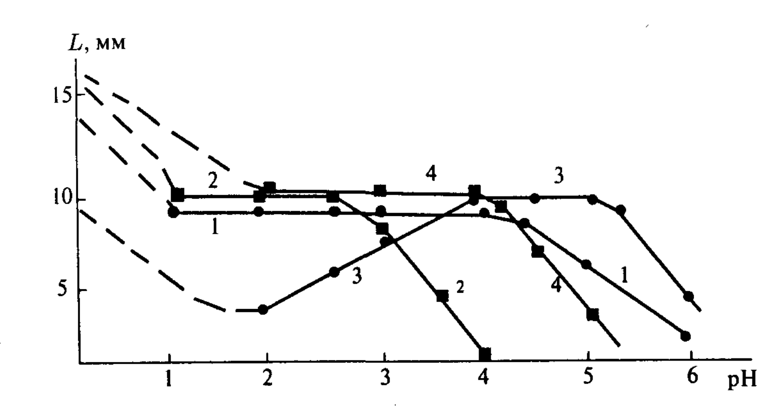


Рис. 6.2. Зависимость длины окрашенной зоны тест-полос от pH
1 — бумага пропитана $Co_2[Fe(CN)_6]$; 2–$Cu_2[Fe(CN)_6]$; 3 — $Pb_2[Fe(CN)_6]$; 4 — $Ag_4[Fe(CN)_6]$, c(Fe) = 10 мг/л

импрегнированной солью свинца, мешают цинк и кадмий, если их концентрации превышают содержание железа (обесцвеченная зона).

Поскольку железо предпочтительнее определять в кислой среде (особенно для природных и сточных вод), лучшей оказалась бумага, импрегнированная $Cu_2[Fe(CN)_6]$, с которой определение можно проводить при pH 1,0. Этот тест отличается высокой избирательностью. Определению 1 мг/л железа (III) не мешают по 1000 мг/л меди, цинка, свинца, кадмия, щелочных и щелочноземельных элементов, никеля, кобальта, хлоридов, сульфатов, ацетатов, по 500 мг/л хрома (III), алюминия, марганца (II), нитритов, по 100 мг/л ванадия (V), по 5 мг/л фосфатов, цитратов и фторидов, ртути, оксалатов, по 1 мг/л сульфидов.

Эту же индикаторную бумагу использовали для определения железа в диапазоне 0,01–1 мг/л [36]. Анализируемый раствор подкисляли и пропускали 20 мл его через индикаторную бумагу с использованием концентрирующего устройства. Содержание железа определяли по интенсивности окраски реакционной зоны бумаги.

Для определения железа (II) при pH 1 предложена бумага, импрегнированная $Cu_3[Fe(CN)_6]$. Образуется также синяя зона. Определению 1 мг/л Fe(II) не мешает 100 мг/л Fe(III). Градуировочный график и избирательность аналогичны таковым для бумаги, импрегнированной $Cu_2[Fe(CN)_6]$ [71].

Определение железа (II) с помощью таблеток на основе пенополиуретана [53, 72, 73]. *Тест-средство предназначено для качественной и полуколичественной оценки содержания железа (III) в природных водах. Метод основан на сорбции окрашенных в красный цвет тиоцианатных комплексов таблеткой пенополиуретана. О наличии железа (III) судят по изменению окраски таблетки*

из белой в красную; содержание железа (III) определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной цветовой шкалой. Можно определять от 0,02 до 1 мг/л железо (III).

Тест-средство включает:

- *Таблетки пенополиуретана на основе простых эфиров диаметром 16 мм, толщиной 6 мм и массой ~ 0,04 г.*
- *Тиоцианат калия, навески по 1,5 г.*
- *Дистиллированную воду, 10 мл.*
- *Серную кислоту, 2 М раствор.*
- *Сосуды с притертыми пробками для встряхивания.*
- *Медицинские пипетки, цилиндр.*
- *Стеклянную палочку.*
- *Цветовую шкалу.*
- *Фильтровальную бумагу.*

Проведение анализа *В сосуды для встряхивания переносят навеску тиоцианата калия, добавляют 10 мл воды и 0,2 мл 2 М H_2SO_4 (5–7 капель). Раствор перемешивают до полного растворения соли. В раствор опускают таблетку пенополиуретана, прожимают ее стеклянной палочкой до удаления пузырьков воздуха и встряхивают 20 мин, после чего окрашенную таблетку выбрасывают. К оставшемуся раствору тиоцианата калия, свободному от следов железа, добавляют 15 мл анализируемой пробы воды. В сосуд опускают таблетку пенополиуретана, прожимают ее стеклянной палочкой до удаления пузырьков воздуха и встряхивают 15 мин. Раствор сливают, а таблетку подсушивают между двумя листами фильтровальной бумаги и окраску таблетки сравнивают со шкалой.*

Селективность *Селективность методики характеризовали предельным соотношением сопутствующее соединение: железо (III), при котором погрешность определения не превышает 15 %. Определению 0,2 мг/л железа (III) не мешают в кратных количествах:* Mg, Ca, Sr, Ba ($5 \cdot 10^5$), Cr(III) ($1 \cdot 10^4$), Tl(I) ($1 \cdot 10^3$), Mn(II) (500), Cd, Pb (250), Zn (75), Co, Ni (25), Cu, Hg(II), As(III) (5).

Воспроизводимость и правильность *Тест-средство позволяет проводить скрининг проб воды на наличие железа (III) и дать положительный ответ о его присутствии при его содержании выше 0,02 мг/л.*

При визуальном определении установлено, что время появления характерной для тиоцианатных комплексов железа (III) красной окраски в таблетке пенополиуретана зависит от содержания железа (III) в анализируемой пробе:

Содержание железа (III) в анализируемой пробе, мг/л	*Время появления окраски, мин*
0,05	10
0,1	5
0,2	3
0,5	1,5–2
1	1,5–2

Количественное извлечение аналитической формы в таблетку пенополиуретана достигается через 15 мин.

Воспроизводимость визуального тест-определения железа (III) зависит от его содержания в пробе. Относительное стандартное отклонение (s_r) составляет

0,10–0,20 *при содержании железа* (III) *в пробе* 0,05–0,2 *мг/л*; 0,30–0,40 — *при содержании железа* (III) *меньше* 0,05 *мг/л и больше* 0,5 *мг/л* ($n = 6$).

Воспроизводимость определения железа (III) улучшается при использовании портативного рефлектометра-колориметра «Мультиэкотест». Железо (III) определяли по градуировочной зависимости, полученной для серии стандартных растворов. Воспроизводимость определения (s_r) при использовании портативного рефлектометра-колориметра составляет 0,05–0,10 *при содержании железа* (III) *в пробе* 0,0–0,2 *мг/л*; 0,15 — *при содержании железа* (III) *больше* 0,5 *мг/л* ($n = 6$).

Правильность методики подтверждена анализом разбавленного в 1000 *раз стандартного образца воды ГСОРМ-2, содержащего по паспорту по* 1 *мг/мл* Co, Ni, Sr, Cu, Cr, Fe. *Найдено железа* 1,0 ± 0,2 *мкг/мл соответственно* ($n = 6$, $s_r = 0{,}05$)

Определение железа (II) с помощью индикаторных трубок [74]. *Для определения железа (II) в природных и сточных водах, атмосферных осадках и технологических растворах могут быть использованы индикаторные трубки. В основу определения положена окислительно-восстановительная реакция между железом (II) и нековалентно иммобилизованным на гидрофобизованном силикагеле 2,6-дихлориндофенолом.*

Тест-средство представляет собой стеклянную трубку (длина — 50 мм, внутренний диаметр — 2 мм), заполненную индикаторным порошком. После добавления буферного раствора и маскирующего реагента к анализируемой пробе в полученный раствор опускают индикаторную трубку. Раствор поступает в индикаторную трубку под действием капиллярных сил. После поднятия фронта жидкости на всю длину индикаторной трубки измеряют длину бесцветной зоны. Ее длина прямо пропорциональна концентрации железа. Содержание железа определяют с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика.

Тест-средство включает:

- *Индикаторную трубку, заполненную индикаторным порошком.*
- *Ампулу, содержащую 0,2 мл ацетатного буферного раствора (раствор 1).*
- *Ампулу, содержащую 0,2 мл 0,2 М раствора ЭДТА (раствор 2).*
- *Пробирку с притертой пробкой для перемешивания раствора.*

Проведение анализа. *К 5 мл исследуемого раствора прибавляют раствор 1 и раствор 2 и погружают в него конец индикаторной трубки. После поднятия фронта жидкости до верхнего конца трубки ее вынимают из раствора, измеряют длину обесцвеченной зоны и определяют содержание железа (II) с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика.*

Характеристика методики. *Диапазон определяемых содержаний железа* (II) 0,1–3,0 *мг/л, относительное стандартное отклонение* 0,07–0,09. *Определению железа* (II) *не мешают* Cu, Mn(II), Zn *до* 10 *мг/л*, $1 \cdot 10^3$*-кратные количества* SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-, K, Na, NH_4^+, Ca, Mg. *Воспроизводимость и правильность методики проверена методом «введено — найдено» и сопоставлением результатов анализа с результатами определения инструментальными методами.*

Определение железа (II) с помощью индикаторного порошка на основе модифицированного силикагеля [74]. *Для определения железа (II) в питьевых и природных водах в качестве индикаторного порошка можно использовать*

гидрофобизованный силикагель, нековалентно модифицированный хлоридом цетилтриметиламмония и 2,6-дихлориндофенолом. В основе тест-определения лежит реакция восстановления нековалентно иммобилизованного на гидрофобизованном силикагеле 2,6-дихлориндофенола, при этом происходит обесцвечивание индикаторного порошка.

Тест-средство включает:

- *Тест-концентратор.*
- *Индикаторный порошок, 0,05 г.*
- *Ампулу, содержащую 0,5 мл 0,2 М раствора ЭДТА (раствор 1).*
- *Ампулу, содержащую 0,5 мл ацетатного буферного раствора с pH 4,5–6,5 (раствор 2).*

Проведение анализа. *В тест-концентратор (гл. 4) помещают 10 мл анализируемого раствора, добавляют раствор 1, раствор 2, индикаторный порошок и перемешивают 10 мин. Переворачивают тест-концентратор носиком вниз и сравнивают окраску индикаторного порошка в носике со шкалой.*

Характеристика методики. *Диапазон определяемых содержаний 0,05–2,0 мг/л, относительное стандартное отклонение 0,20–0,25. Определению не мешают* Cu, Mn(II), Zn *до 10 мг/мл,* $1 \cdot 10^3$*-кратные количества* Cl^-, NO_3^-, K, Na, NH_4^+, Ca, Mg. *Воспроизводимость и правильность методики проверена методом «введено — найдено» и сопоставлением результатов анализа с результатами определения инструментальными методами.*

6.2.13. Германий

Для капельного обнаружения германия (IV) предложена реактивная бумага с фенилфлуороном [75] и бумага, пропитанная дисульфофенилфлуороном и хлоридом цетилпиридиния [76]. В первом случае реакцию выполняют в 0,5–2 М HCl; предел обнаружения германия 1,2 мг/л. Во втором случае определение проводят в сернокислой среде; предел обнаружения 1 мг/л. Определению не мешают 100-кратные количества Ti, Nb, Bi, Fe, Zr, V, Sb, 50-кратные Ta, 45-кратные количества Mo, 1,5-кратные количества олова и 6-кратные хрома и вольфрама.

Предложен более чувствительный полуколичественный тест-метод определения германия с использованием реактивной бумаги, пропитанной фенилфлуороном и хлоридом цетилпиридиния [5]. Фенилфлуорон как наименее растворимый из всех триоксифлуоронов дает наиболее чувствительные реакции на бумаге. Для пропитки бумаги использовали этанольный раствор, содержащий 0,001 М фенилфлуорона и 0,05 М хлорида цетилпиридиния. Бумага имеет желтый цвет в присутствии германия. Для повышения избирательности германий определяли в 2 М H_2SO_4.

Цветовые шкалы составлены по стандартным растворам в диапазонах 0–0,5–1–2–3–5 мг/л. С помощью предлагаемых тестов были проанализированы на содержание германия нейтрализующие растворы производства заготовок световодов. Для определения отбирали 1 мл пробы, добавляли 10 капель 6 М серной кислоты и опускали на 1–2 с в этот раствор индикаторную бумагу размером 7 × 7 мм, приклеенную на полимерную полоску. Через 5 мин сравнивали окраску бумаги со стандартной цветовой шкалой.

6.2.14. Ртуть

Для обнаружения ртути используют бумагу, пропитанную дифенилкарбазидом или дифенилкарбазоном, которые дают со ртутью комплекс от фиолетового до синего цвета [28]. В нейтральных или слабокислых растворах некоторые тяжелые металлы (Cu, Fe, Co и др.) мешают определению. Для повышения избирательности реакцию обычно проводят в 0,1 М растворе азотной кислоты. Предел обнаружения 2 мг/л.

Фильтровальная бумага, пропитанная иодидом меди (I), дает глубокое окрашивание от красного до оранжевого при действии на них подкисленных растворов ртути [62]. Реакция $4\,CuI + Hg^{2+} = Cu_2[HgI_4] + 2Cu^+$ является основой избирательного метода обнаружения ртути. Мешают определению соли Ag, Au, Pt, они взаимодействуют с CuI, выделяют частично металл в виде черного налета. Предел обнаружения 0,1 мг/л ртути (II).

Часто используется композиция из дитизона, тиомочевины и ацетата натрия [77, 78]. Ртуть определяется в сумме с Zn, Ag, Cd, Pb, Tl(I), Cu(I), Ni, Co. Чувствительность определения 0,5 мг/л.

Предложена бумага, импрегнированная $Cu(ДДТК)_2$ и $Fe(ДДТК)_2$, для полуколичественного определения [35]. Пропитку фильтровальной бумаги проводили на первой стадии 0,0005 М раствором $CuSO_4$ или $FeCl_3$, на второй — 0,001 М раствором ДДТК. С бумагой, импрегнированной $Cu(ДДТК)_2$, возможно определение ртути при pH 3–5, а с бумагой, импрегнированной $Fe(ДДТК)_2$, — при pH 1–4. При этом наблюдается зона обесцвечивания коричневых тест-полос. Чувствительность определения составляет 1 мг/л ртути (длина обесцвеченной зоны 0,5 мм). Определению ртути бумагой, импрегнированной $Cu(ДДТК)_2$, мешает серебро, бумагой, импрегнированной $Fe(ДДТК)_2$, мешают висмут (III), сурьма (III), индий, свинец (II), кобальт, сульфиды.

Описана [60] экспрессная методика обнаружения 0,2 млн$^{-1}$ ртути в водных растворах при pH 1–6, основанная на изменении цвета полиуретановой пены, модифицированной дитизонатом свинца. Предложены два варианта определения ртути — статический и динамический. В первом варианте 1–2 мл анализируемого раствора перемешивают с пеной, во втором пропускают 100 мл анализируемого раствора через колонку, заполненную пеной. Концентрацию определяют, сравнивая цвет пены со стандартной шкалой, приготовленной из расчета 0,2–1,0–5,0–10 млн$^{-1}$ ртути (II). Мешают определению висмут и серебро.

Для определения ртути и дифенилртути предложена пенополиуретановая пластина размером 35 × 10 × 2 мм, пропитанная дитизоном [79]. К 100 мл пробы добавляют маскирующие вещества и встряхивают 10 мин

с модифицированной дитизоном пластиной. Затем определяют ее цвет визуально или на спектрофотометре при 485 нм. Предел обнаружения ртути 0,005 мг/л, дифенилртути 0,01 мг/л.

Предложена высокоселективная к ртути реактивная индикаторная бумага РИБ-Ртуть-Тест [13]. Определение основано на цветной реакции ионов ртути (II) с ковалентно связанным целлюлозой реагентом. Цвет бумаги изменяется из светло-желтого в серо-черный. Определение проводят пропусканием 40 мл анализируемого раствора в течение 10 мин через реакционную зону диаметром 6 мм с использованием карманного концентрирующего устройства. Сравнивают цвет реакционной зоны с цветовой шкалой сравнения. Диапазоны определяемых концентраций 0,02–0,1–0,3–1 и 2 мг/л. Мешают определению 10-кратные количества хлоридов.

Предложена реактивная бумага, более чувствительная к ртути и избирательная к хлоридам [36]. Это очень важно, так как в природных водах содержание хлоридов варьируется в широких диапазонах. Фильтровальную бумагу пропитывали раствором соли меди и дитизона. Определение ртути проводили в среде 0,2–0,5 М по HCl. Реакция в кислой среде отличается избирательностью. Диапазон определяемых концентраций ртути 0,001–0,005–0,1–0,5–1 мг/л. Для определения ртути отбирали 20 мл пробы, добавляли 30–40 капель 2 М HCl, перемешивали, набирали в одноразовый шприц и пропускали через тест-устройство, прокладкой в котором служит бумага, импрегнированная дитизонатом меди. Окраску второй (от шприца) бумаги сравнивали со стандартной цветовой шкалой (первая служила фильтром).

Дитизонаты цинка, железа, никеля, кадмия, осажденные на бумаге, разрушаются в кислой среде, но не разрушаются дитизонаты меди [35]. Учитывая то, что определение тяжелых металлов в природных и сточных водах желательно проводить в кислой среде, способствующей разрушению комплексов с органическими веществами, для определения ртути взяты дитизонаты меди. Бумага, импрегнированная дитизонатом меди, имеет серый цвет. В присутствии ртути (II) на тест-полосе, заклеенной в полимерную пленку, появляется красная зона. В области 0,1–1 М HCl, H_2SO_4 или HNO_3 практически не изменяется длина окрашенной зоны. При концентрации кислот выше 1 М наблюдается расплывчатая красная зона ртути, а ниже 0,1 М (HCl, HNO_3) уменьшается длина окрашенной зоны. Уравнение градуировочного графика $y = 1{,}95x^{0{,}62}$ в диапазоне содержаний ртути 0,1–200 мг/л. Эта тест-система отличается высокой избирательностью. Определению ртути не мешают следующие кратные количества ионов: щелочные и щелочноземельные элементы (1000), Al, Sc (1000), Zn (200), Cd (500), Ti(IV) (100), Zr(IV) (50), PO_4^{3-} (100), Cl^- (1000), SO_4^{2-} (1000), Sb(III) (50), Cu (1000), Ni (200), Pb(II) (1000), NO_3^- (1000), CH_3COO^- (1000). Мешают определению серебро и сульфиды.

Таблица 6.9

Характеристики ферментных тест-методов определения ртутьорганических соединений (вариант А)

Соединение	Носитель иммобилизованной пероксидазы	Интервал определяемых содержаний, мкМ	$c_н$, мкМ	s_r
Метилртуть	Полистирол	20–200	20	0,23
	Бумага	1–100	1	0,19
	ППУ	0,007–0,5	0,007	0,11
Этилртуть	Бумага	10–1000	10	0,18
	ППУ	0,01–0,5	0,01	0,12
Фенилртуть	Бумага	10–1000	10	0,18
	ППУ	2,5–500	2,5	0,11

Ферментное определение ртути [80] Разработаны средства на различных носителях (бумага, полистирольный планшет), основанные на ингибирующем действии ртути (II) на каталитическую активность иммобилизованной пероксидазы хрена в реакциях окисления пероксидом водорода *о*-дианизидина, *о*-фенилендиамина, 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ). Нижняя граница определяемых содержаний: *о*-дианизидин-полистирол 10 нг/л; *о*-фенилендиамин-полистирол 50 нг/л; *о*-фенилендиамин-бумага 40 нг/л; ТМБ-полистирол 0,1 нг/л; ТМБ-бумага 100 нг/л.

Можно использовать также таблетки на основе силикагеля с дитизоном, $c_{мин}$ = 3,0 мг/л (pH 3–5), на основе анионита АВ-17 с ПАР, $c_{мин}$ = 0,01 мг/л (pH 5,9–8,8). Эти реакции некаталитические.

Определение метил-, этил- и фенилртути [81]. *Один из вариантов определения основан на либеративном действии соединений ртути на ингибированную фенилтиомочевиной пероксидазу хрена, иммобилизованную на различных носителях (полистирольном планшете, хроматографической бумаге и пенополиуретане) в реакции окисления пероксидом водорода о-дианизидина (вариант А). Необходимые характеристики приведены в табл. 6.9.*

Другой вариант (вариант Б) основан на взаимодействии соединений ртути с диэтилдитиокарбаминатом — вторым субстратом пероксидазы в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина, введение которого в индикаторную реакцию приводит к появлению индукционного периода на кинетических кривых. Продолжительность индукционного периода понижается пропорционально концентрации ртутьорганических соединений. Реакцию проводят на бумаге с иммобилизованным ферментом (табл. 6.10).

6.2.15. Индий

Определение индия основано на цветной реакции с формазанами, химически иммобилизованными на целлюлозной бумаге [13]. На желтой индикаторной бумаге в присутствии индия появляется сине-зеленое

Таблица 6.10

Характеристики ферментных тест-методов определения ртутьорганических соединений (вариант Б)

Соединение	Интервал определяемых содержаний, мкМ	$c_н$, мкМ	s_r
Метилртуть	5–1000	5	0,30
	0,01–5	0,01	0,16
Этилртуть	100–1000	100	0,26
	1–50	1	0,09
Фенилртуть	100–1000	100	0,23
	75–1000	75	0,11

окрашивание с максимумом спектра отражения при 605 нм. Диапазон определяемых содержаний индия 0,01–0,2 мг/л при оценке содержания по интенсивности окраски бумаги после пропускания через нее 20 мл анализируемого раствора. При pH 1–2 реакция избирательна, определению не мешают щелочные и щелочноземельные, редкоземельные металлы.

6.2.16. Калий

Для определения 250–1500 мг/л калия предложена индикаторная бумага, содержащая дипикриламин и предназначенная для анализа воды и почвы (Merckoquant®, E. Merck). После контакта реакционной зоны бумаги с щелочным анализируемым раствором ее обрабатывают азотной кислотой, в присутствии калия на бумаге появляется оранжевая окраска.

При определении калия в диапазоне 10–250 мг/л в природных водах на фильтровальную бумагу иммобилизуют кроконовую кислоту [82]. Определению мешает натрий.

Фототурбидиметрический прием использован в системе VISOCOLOR®(Macherey-Nagel) с применением тетрафенилбората, образующего с калием белый осадок [8].

6.2.17. Марганец

Для определения марганца (II) используют его комплексообразование с органическими реагентами, кинетические реакции, в которых марганец (II) является катализатором окисления органических реагентов, и окисление марганца (II) до перманганата.

Формальдоксим образует с марганцем (II) бесцветное комплексное соединение, которое быстро приобретает красно-коричневый цвет вследствие окисления кислородом воздуха и образования комплекса $[Mn(CH_2NO)_6]^{2-}$. Эта реакция использована в системах VISOCOLOR® (Macherey-Nagel) для содержаний марганца 0,03–4 мг/л. Определению

марганца не мешают 300 мг/л кальция и магния, 200 мг/л цинка и фосфатов, 20 мг/л железа, 2 мг/л хрома, кобальта и меди.

Для определения марганца в диапазоне 0–0,3 мг/л использован ПАН, образующий с марганцем комплекс красного цвета (Hanna Instruments Inc.).

Окисление марганца (II) периодатом использовано в наборах для анализа воды (Hach Co., Hellige Co., CHEMetrics):

$$3H_2O + 2Mn^{2+} + 5IO_4^- \longrightarrow 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H^+.$$

Интенсивность окраски оценивают с помощью микрофотометра или визуально в компараторе с использованием цветного диска. Диапазон определяемых содержаний марганца 0,1–50 мг/л.

В кинетических методах используют окисление малахитового зеленого периодатом калия, где Mn(II) является катализатором. Так, индикаторная бумага содержит смесь периодата калия и сульфата бария, желатин, фосфатный буферный раствор, 1,10-фенантролин, нитрилотриуксусную кислоту, тритон X–100, малахитовый зеленый, родамин 6Ж и диметилглиоксим [83]. В процессе анализа измеряется время, по истечении которого наблюдается изменение окраски индикаторной зоны. Тест применен для определения марганца в питьевой воде в диапазоне 0,03–0,5 мг/л.

Индикаторная бумага для определения марганца в диапазоне 5–25–100–500 мг/л содержит *о*-толидин, винную кислоту и сульфат магния (Merckoquant®, E. Merck). Для определения марганца индикаторную зону тест-полосы опускают в анализируемую воду. Затем погружают в 1–2 М раствор гидроксида натрия на несколько секунд и потом в раствор 10 %-ной уксусной кислоты. В присутствии марганца (II) бумага окрашивается в голубой цвет [37].

Предложено экспресс-определение по каталитическому действию в реакции окисления 3,3′,5,5′-тетраметилбензидина периодатом. Анализируемую воду прокачивают через ДЭТАТА-фильтр, на фильтр наносят растворы реагентов и через 3 мин наблюдают окраску, сравнивая ее с цветной шкалой. Рабочий диапазон — $5 \cdot 10^{-6}$–$5 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл, в котором визуально различимы концентрации марганца, отличающиеся в 3 раза (пол-порядка). Не мешают в кратных количествах Zn(II) (150), Cl^- (500), K, Na, Ca, Mg, Al, Fe(II, III), Cu(II), Br^-, SO_4^{2-} (700–1000).

При определении в капельном варианте принцип метода тот же. Аликвотную часть анализируемого раствора наносят на поверхность пластинки для ТСХ («Сорбтон-8» с привитыми C_8-группами), а затем поступают, как и в предыдущем случае. В диапазоне $4 \cdot 10^{-3}$–0,3 мкг марганца визуально различимы его концентрации, отличающиеся в 3 раза.

6.2.18. Молибден

Для обнаружения молибдена и вольфрама предложены капельные реакции на бумаге [75]. Молибден обнаруживают по карминово-красной окраске пятна, полученного на бумаге, пропитанной салицилфлуороном и фторидом калия, после помещения на нее сильнокислого исследуемого раствора. Определение вольфрама основано на восстановлении его хлоридом олова (II) до окрашенных в синий цвет оксидов низших степеней окисления.

Предложена индикаторная пластинка для полуколичественного определения молибдена [85]. Пластинка представляет собой водонерастворимую подложку, пропитанную смесью гидроксиламина и галловой кислоты. В присутствии молибдатов появляется окраска от оранжевой до коричневой в зависимости от концентрации молибдена.

Иммобилизованные на бумаге ассоциаты $ТАП(ЦП)_2$ и $ФФ(ЦП)_2$ можно применять для определения молибдена (VI) по длине окрашенной зоны тест-полосы [88]. Для бумаги, импрегнированной $ФФ(ЦП)_2$, неизменная длина окрашенной в розово-сиреневый цвет зоны на желтой тест-полосе наблюдается при pH 2–5 (ацетатно-аммиачный буферный раствор). Тест-полосы, содержащие $ТАП(ЦП)_2$, позволяют определять молибден по красной зоне на желтой. Определению молибдена в присутствии 0,01 M NaF и 0,01 M ЭДТА не мешают 100-кратные количества щелочных и щелочноземельных элементов, Al, Zn, Cd, Fe, мешают определению V(V), Ge(IV), Sn(IV), Sb(III), Bi(III). Для определения молибдена также подходит $ФФ(ЦП)_2$, закрепленный на бумаге. При pH 3–5 (ацетатный буфер) на желтой реакционной зоне в присутствии молибдена (VI) появляется розово-красная окраска. Визуально наблюдать такую окраску можно в диапазоне 0,01–0,05–0,1–0,5–1 мг/л.

6.2.19. Натрий

Кроконовая кислота образует с натрием красный осадок. Визуальную оценку интенсивности окраски бумаги можно проводить в интервале 40–750 мг/л [82]. Определению мешают другие щелочные металлы.

Предложен способ определения солей натрия, а также кальция и лантана, в природных и сточных водах с использованием колориметрических трубок [86]. Трубки заполнены ионообменной смолой зернением 10–500 мкм, на которую нанесен хинальдиновый красный, тимолфталеин. Анализируемую воду пропускают через трубку, в ней образуются расположенные друг за другом окрашенные зоны от 0,5 до 25 мм, ширина которых пропорциональна концентрации ионов.

6.2.20. Никель

Во всех описанных тест-методах определения никеля использованы диметилглиоксим или диацетилдиоксим, которые образуют в щелочной среде с никелем (II) малорастворимый комплекс красного цвета, а с никелем (III) растворимый комплекс коричнево-красного цвета. В последнем случае в качестве окислителей используют пероксодисульфат аммония, бром или йод [5, 87, 88].

Реагенты используют в виде порошков, растворов или иммобилизуют их на бумаге и реже на пенополиуретане. Разнообразны и способы определения концентрации: методом погружения и считывания результатов; по визуальной оценке интенсивности окраски анализируемых растворов после внесения в них реагентов; по длине окрашенной зоны тест-полос, заклеенных в полимерную пленку; по площади окрашенного пятна, образующегося на бумажном диске, заклеенном в полимерную пленку и контактирующим с исследуемым раствором через отверстие в пленке. Диапазоны определяемых содержаний никеля 0,02–10 мг/л в колориметрических методах, 1–500 мг/л в методах определения длины или площади окрашенной зоны индикаторных бумаг и 10–500 мг/л при использовании индикаторных бумаг в методе погружения и считывания результатов.

Бумаги Merckoquant® (E. Merck), QUANTOFIX® (Macherey-Nagel) последовательно пропитаны 0,1–1 %-ным раствором диметилглиоксима, 5–12 %-ным тиосульфата натрия, 3–8 %-ным раствором фторида калия, 5–10 %-ным раствором янтарной или винной кислот и 0–3 %-ным раствором гидроксиламина. Преимущества такой бумаги — высокая селективность определения и широкий диапазон действия (pH 2–7) [87].

Определение никеля с помощью таблеток на основе пенополиуретана [89]. *Тест-средство предназначено для качественной и полуколичественной оценки содержания никеля в природных водах. Метод основан на сорбции никеля из аммиачного буферного раствора таблеткой пенополиуретана, модифицированной диметилглиоксимом в присутствии пластификатора. О наличии никеля судят по изменению окраски таблетки пенополиуретана из белой в розовую; содержание никеля определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной цветовой шкалой. Можно определять никель в диапазоне от* 0,2 *до* 4 *мг/л.*

Тест-средство включает:

- *Таблетки пенополиуретана на основе простых эфиров диаметром* 16 *мм, толщиной* 6 *мм и массой* ~ 0,04 *г, модифицированные диметилглиоксимом в присутствии пластификатора триоктиламина.*
- *Аммиачный буферный раствор с* pH 9.
- *Сосуды с притертыми пробками для встряхивания.*
- *Медицинские пипетки, цилиндр.*
- *Стеклянную палочку.*
- *Цветовую шкалу.*
- *Фильтровальную бумагу.*

Проведение анализа *В сосуды для встряхивания помещают по* 15 *мл анализируемой пробы воды и добавляют по* 10 *мл аммиачного буферного раствора.*

В каждый сосуд опускают по одной таблетке пенополиуретана, прожимают ее стеклянной палочкой до удаления пузырьков воздуха и встряхивают 30 мин. Растворы сливают, а таблетки подсушивают между двумя листами фильтровальной бумаги, и окраску таблетки сравнивают со шкалой.

Селективность *Селективность методики характеризовали предельным соотношением сопутствующее соединение: никель, при котором погрешность определения не превышает 15 %. Определению 1 мг/л никеля не мешают в кратных количествах* Ca, Mg, *ацетат, тартрат* ($5 \cdot 10^3$), *фторид* (10^3), *оксалат* (500), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III), Fe(III), *гидрофосфат* (100), Pb(II) (10), Co(II) (5).

Воспроизводимость и правильность *Тест-средство позволяет провести скрининг проб воды на наличие никеля и дать положительный ответ о его присутствии в том случае, если его содержание превышает* 0,1 *мг/л.*

При визуальном детектировании было установлено, что время появления характерной для диметилглиоксимата никеля розовой окраски в таблетке пенополиуретана (проявление тест-формы) зависит от содержания никеля в пробе:

Содержание никеля в анализируемой пробе, мг/л	*Время появления окраски, мин*
0,2	10
0,5	5
1	1–2
2	0,5
4	0,5

Количественное извлечение аналитической формы в таблетку пенополиуретана достигается через 30 *мин.*

Воспроизводимость визуального тест-определения никеля зависит от его содержания в пробе. Относительное стандартное отклонение (s_r) *составляет* 0,20–0,30 *при содержании никеля в пробе* 0,2–1 *мг/л*; 0,40–0,50 *при содержании никеля меньше* 0,1 *мг/л и больше* 1 *мг/л* ($n = 6$).

Воспроизводимость определения никеля улучшается при использовании портативного рефлектометра-колориметра «Мультиэкотест» (см. выше). Никель определяли по градуировочной зависимости, полученной для серии стандартных растворов. Воспроизводимость определения никеля (s_r) *в этом случае составляет* 0,05–0,10 *при содержании никеля в пробе* 0,2–1 *мг/л*; 0,15 — *при содержании никеля меньше* 0,1 *мг/л и больше* 1 *мг/л* ($n = 6$).

Правильность разработанной методики подтверждена анализом стандартного образца воды ГСОРМ-2, содержащего по паспорту по 1 *мг/мл* Co, Ni, Sr, Cu, Cr, Fe *и разбавленного в* 1000 *раз. Найдено никеля*: $1{,}03 \pm 0{,}06$ *мкг/мл* ($n = 6$, $s_r = 0{,}05$).

6.2.21. Свинец

Свинец, наряду с другими тяжелыми металлами, определяли с помощью реактивной бумаги, пропитанной раствором, содержащим 10 мг дитизона, 0,5 мг тиомочевины, 6 г карбоната натрия и 1 г поливинилового спирта в 50 мл этанола и 50 мл воды [77, 78]. Чувствительность определения 0,5 мг/л.

Определение свинца в диапазоне 20–500 мг/л проводили с использованием фильтровальной бумаги, пропитанной родизонатом натрия. Образуется фиолетовый или ало-красный осадок. Чувствительность определения свинца 2 мг/л. Определению мешают больше 10 мг/л бария, сульфидов и сульфитов (Merckoquant®, E. Merck).

В системе NANOCOLOR® Lead 5 используют 4-(2-пиридилазо)резорцин, который со свинцом образует красный комплекс. Для маскирования мешающих элементов применяют цианиды. Диапазон определяемых содержаний свинца 0,1–5 мг/л.

В той же системе для определения свинца в диапазоне 0,005–1 мг/л использован экстракционно-фотометрический дитизоновый метод в присутствии цианидов.

Предложено определение свинца по длине окрашенной зоны тест-полосы [5] с использованием реакции образования черного сульфида свинца. Ряд произведений растворимости для сульфидов выглядит следующим образом: $MnS > FeS > NiS > CoS > ZnS > SnS > CdS > PbS > Sb_2S_3 > Bi_2S_3 > CuS > Ag_2S > HgS$. Из всех осадков, пригодных для использования в тест-системах, наиболее удобен сульфид цинка белого цвета. Цинк в нем замещается свинцом, и образуется черный сульфид свинца. Размеры тест-полос 3 × 80 мм. Длина окрашенной зоны практически не меняется в диапазоне pH 4–8 и уменьшается при $8 < pH < 4$. При оптимальном значении pH выявлена зависимость длины окрашенной зоны от концентрации свинца в диапазоне 1–500 мг/л. Уравнение градуировочного графика $y = 0{,}81x^{0{,}60}$. Система не отличается избирательностью, определению свинца мешают сурьма, висмут, медь, серебро, ртуть, образующие с ZnS также черные осадки. Этот тест-метод можно использовать при определении свинца в отсутствие мешающих элементов или после их отделения.

Предложен тест-метод определения свинца с реактивной бумагой РИБ-Свинец-Тест [13]. Бумага имеет желтый цвет, в присутствии свинца — коричневый. Определение проводят пропусканием с помощью карманного концентрирующего устройства 20 мл пробы через реакционную зону диаметром 6 мм. Диапазоны определяемых концентраций 0,01–0,02–0,05–0,1–0,2 мг/л. Тест не отличается высокой избирательностью, определению мешают медь, цинк, кадмий, фосфаты, сульфиды. Мешающие ионы отделяют.

Предложена более избирательная реактивная бумага [36]. Изготовление ее отличается простотой. Фильтровальную бумагу замачивают в 0,04 М растворе сульфата цинка, высушивают и замачивают в 0,04 М растворе сульфида натрия. На бумаге осаждается ZnS. При пропускании через такую бумагу 20 мл раствора, содержащего свинец, наблюдается появление темно-коричневой окраски, интенсивность которой пропорциональна концентрации свинца.

Сульфид свинца, в отличие от других малорастворимых соединений, образуется в кислой и сильнощелочной средах:

$$Pb^{2+} + ZnS \longrightarrow PbS\downarrow + Zn^{2+},$$
$$Na_2PbO_2 + ZnS \longrightarrow PbS\downarrow + Na_2ZnO_2.$$

Учитывая это, определение свинца проводили в щелочной среде. Максимальная окраска реакционной зоны индикаторной бумаги наблюдается в среде 0,05–0,1 М NaOH. Для задерживания гидроксидов других металлов в тест-устройстве использовали прокладку из фильтровальной бумаги. При этом нерастворимые гидроксиды меди, серебра, ртути, висмута и сурьмы задерживаются фильтровальной бумагой и по 1 мг/л их не мешают определению свинца. Определению свинца не мешают также 500-кратные количества щелочных и щелочноземельных элементов, алюминия, цинка, кадмия, хлоридов, нитратов, 50-кратные количества фосфатов и сульфатов.

Стандартная цветовая шкала приготовлена для концентраций свинца 0,01–0,05–0,1–0,5 и 1 мг/л. Эта система предложена для определения свинца в природной воде. Отбирают 20 мл пробы, добавляют 1 мл 1 М раствора NaOH, перемешивают, набирают в одноразовый шприц и пропускают через тест-устройство со скоростью 5–8 капель/с. В тест-устройстве устанавливают две бумаги, первая от шприца — без пропитки, для задерживания осадка, вторая бумага импрегнирована сульфидом цинка. Разбирают тест-устройство и сравнивают окраску второй бумаги со стандартной цветовой шкалой.

Определение свинца с помощью индикаторных трубок [90]. *Для определения свинца в сточных водах и технологических растворах предложены индикаторные трубки. В основу определения положена цветная реакция свинца с родизонатом натрия в растворе и сорбция образовавшегося окрашенного соединения в индикаторной трубке. Тест-средство представляет собой стеклянную трубку (длина — 50 мм, внутренний диаметр — 1 мм), заполненную индикаторным порошком. После добавления комплексообразующего реагента к анализируемой пробе и пропускания с помощью медицинского шприца полученного окрашенного раствора через индикаторную трубку в ней возникает окрашенная зона. Длина окрашенной зоны прямо пропорциональна содержанию свинца в анализируемом растворе. Концентрацию свинца определяют с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика.*

Тест-средство включает:

- *Индикаторную трубку, заполненную индикаторным порошком.*
- *Ампулу, содержащую 0,5 мл* $5\cdot10^{-4}$ *М раствора родизоната натрия (раствор 1).*
- *Ампулу, содержащую 0,5 мл тартратного буферного раствора с pH 3,6–3,8 (раствор 2).*
- *Медицинский шприц.*
- *Пробирку с притертой пробкой для перемешивания раствора.*

Проведение анализа *К 2 мл анализируемого раствора прибавляют раствор 1, раствор 2 и перемешивают. Полученный окрашенный раствор пропускают с помощью медицинского шприца через индикаторную трубку. Измеряют длину окрашенной в фиолетово-розовый цвет зоны и определяют содержание свинца с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика.*

Характеристика методики *Диапазон определяемых содержаний составляет 10–80 мг/л. Относительное стандартное отклонение 0,06–0,08. Определению не мешают в кратных количествах ионы Na, K, Ca, Mg, Ba* ($2,5\cdot10^3$), *хлоридов* ($1\cdot10^3$), Zn, Sr ($1\cdot10^2$), Fe(III), Mn(II), Cd, Cu(II), SO_4^{2-} (10). *Воспроизводимость и правильность методики проверена методом «введено — найдено» и сопоставлением результатов анализа с результатами определения инструментальными методами. Проведенное исследование свидетельствует о хорошей правильности и воспроизводимости определения свинца, сопоставимыми с правильностью и воспроизводимостью инструментальных измерений.*

6.2.22. Палладий

Палладий можно определять путем визуальной оценки интенсивности окраски индикаторных бумаг с химически иммобилизованными группами формазана или полиакрилнитрильных дисков, содержащих нитрозодиэтиланилин после пропускания через них 20 мл анализируемого раствора. Диапазон определяемых содержаний палладия 0,01–5 мг/л [13, 48].

Для определения 0,06–0,7 мг/л палладия использован индикаторный порошок с иммобилизованным 4-(2-тиазолилазо)резорцином [62]. Концентрацию определяют по интенсивности окраски порошка после контакта его с анализируемым раствором.

6.2.23. Титан

Для качественной и полуколичественной оценки содержания титана в водах предложены таблетки на основе пенополиуретана [46]. Метод основан на сорбции окрашенных в желтый цвет тиоцианатных комплексов титана. О наличии титана судят по изменению окраски таблетки пенополиуретана из белой в желтую; содержание титана определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной цветовой шкалой. Определению титана не мешают в кратных количествах Mg, Ca, Sr, Ba ($5\cdot10^5$), Mn(II) ($8\cdot10^3$), Ni(II) ($4\cdot10^3$), Cd(II), Pb(II) ($2,5\cdot10^3$), As(III) (500), Co(II) (150), Bi(III) (100), Cr(III) (10). Тест-средство позволяет определять от 0,03 до 0,5 мг/л титана.

6.2.24. Уран

В качестве тест-реагентов предложены ПАН, ПАР и 5-Br-ПААФ [91–93], а из группы тиазольных азосоединений — ТАР [52]. В присутствии ЦДТА, фторида натрия и сульфосалициловой кислоты при pH 6–8 реакция практически селективна. Нижняя граница определяемых содержаний 0,1 мг/л, но ее можно понизить на порядок сорбцией комплекса урана (VI), например, с ПАР, катионообменником КУ-2. При сорбции

0,3 г КУ-2 и объеме водной фазы 10 мл коэффициент концентрирования достигает 30. При использовании ПАН и 5-Br-ПААФ комплекс можно сорбировать на силикагеле С-120. Для определения очень низких содержаний урана, например, в природной воде, для концентрирования комплекса урана с ПАР можно использовать несколько крупинок КУ-2, а окраску наблюдать через линзу.

6.2.25. Цинк

Для определения цинка предложена бумага, пропитанная раствором, содержащим 50 мг дитизона, 1 г тиомочевины, 8 г карбоната натрия, 2 г желатина, 50 мл этанола, 50 мл воды [78]. Чувствительность определения цинка 0,5 мг/л.

Реактивные бумаги Merckoquant® (E. Merck) предложены для определения цинка в диапазоне концентраций 10–40–100–250 мг/л [37]. Определение основано на образовании в щелочной среде комплекса цинка с дитизоном.

В работах [13, 94] определение цинка основано на цветной реакции полидентатного реагента, прочно связанного с целлюлозной бумагой. Окраска бумаги меняется от желто-оранжевой до темно-красной в зависимости от содержания цинка (при pH 6–10). Максимум в спектре отражения реактивной бумаги находится при 440 нм, в присутствии цинка — при 500 нм. Диапазоны определяемых концентраций цинка 5–10–20–50–100 мг/л при погружении реактивной бумаги в анализируемый раствор.

Из большого круга осажденных на бумаге дитизонатов цинком разрушаются только дитизонаты Cr(III) и Mn(II). При этом на тест-полосе, заклеенной в полимерную пленку, появляется красно-малиновая зона дитизоната цинка [34]. Определению 2 мг/л цинка не мешают по 1000 мг/л щелочных и щелочноземельных металлов, 500 мг/л алюминия, хлоридов, сульфатов, 100 мг/л свинца, фосфатов, фторидов, аммония, 10 мг/л железа (II, III), меди, 2 мг/л никеля и 1 мг/л кадмия. Мешают ртуть, серебро. Если в растворе содержится более 10 мг/л железа и меди, то образуются две окрашенные зоны, нижняя слабо-коричневая и верхняя розовая, соответствующая цинку, причем длина зоны цинка равна длине в отсутствие мешающих элементов. В связи с этим в присутствии более 10 мг/л железа и меди цинк можно определять по розовой зоне.

Предложен тест на цинк с использованием полиуретановых пенопластов с закрепленным на них дитизоном [65]. Кубик полиуретана с длиной ребра 4 мм встряхивают с 1–2 мл анализируемого раствора при pH 6,2 в течение 1–2 мин. Изменение красного цвета сравнивают со шкалой из кубиков. Предел обнаружения цинка 0,05 мг/л.

Определение цинка проводят и с использованием бумаги РИБ ФМОПФ-6-Ц [13, 95] Ковалентно закрепленный на бумаге реагент желто-оранжевого цвета дает с цинком темно-красную окраску при pH 6–10. Батохромный сдвиг полосы в спектре отражения — 60 нм. Диапазоны определяемых концентраций 0,001–0,005–0,01–0,05–0,1 мг/л при пропускании 20 мл раствора через реакционную зону диаметром 6 мм с помощью карманного концентрирующего устройства. Мешающее влияние никеля, кобальта и меди устраняют добавлением цианида калия или пятикратного количества ЭДТА. При pH 6 цветные реакции дает также кадмий (красно-розовая окраска). Диапазоны определяемых содержаний 0,001–0,005–0,01–0,05–0,1–0,5–1 мг/л. С использованием реактивной бумаги, пропитанной дитизонатом хрома (III), были проанализированы пробы природной воды и атмосферных осадков.

6.3. Анионы

6.3.1. Бромиды

Для определения бромидов применяют реакцию брома с флуоресцеином [28]. Вначале бромиды окисляют до свободного брома диоксидом свинца в уксуснокислой среде. Бром переводит желтый флуоресцеин в красный тетрабромфлуоресцеин:

$+4Br_2 \longrightarrow$

Хлориды не мешают определению. Иодиды образуют красный тетраиодфлуоресцеин. Чувствительность реакции невысока, предел обнаружения составляет 30 мг/л.

Для определения бромидов по длине окрашенной зоны тест-полосы предложено использовать бумагу, импрегнированную хроматом серебра, гексацианоферратом (III) серебра и хлоридом серебра [96]. Первая и вторая могут быть использованы в отсутствие хлоридов, так как они мешают определению. Третья используется для определения бромидов в присутствии хлоридов. Для определения бромидов с бумагой, импрегнированной хроматом серебра, оптимальный интервал pH равен 4–8, для бумаги с гексацианоферратом серебра — pH 3–10.

Описанные выше системы можно применять при отсутствии хлоридов и иодидов или определять их сумму с бромидами. Устранить

мешающее влияние хлоридов можно при использовании бумаги, импрегнированной хлоридом серебра. Определению бромидов бумагой, импрегнированной хлоридом серебра, не мешают 1000-кратные количества фосфатов, сульфитов, селенитов, хлоридов, равные количества роданидов и гексацианоферратов (II). Мешают определению иодиды и сульфиды. Метод применен для определения бромидов в отработанных проявляющих растворах и сточных водах.

Для определения высоких концентраций бромидов предложен тест SALTESMO (Macherey-Nagel), основанный на радиальной хроматографии [8]. Диапазон определяемых содержаний 0,45–8,8 г/л NaBr.

6.3.2. Хлориды

Для определения хлоридов часто используют бумагу, импрегнированную Ag_2CrO_4. В работе [97] при определении хлоридов на бумагу наносили 2%-ный раствор дихромата калия, сушили, а затем наносили отдельные капли 0,1; 0,05; 0,025; 0,12 М раствора нитрата серебра. На полученные пятна шприцем наносили 3 мкл испытуемого раствора на каждое пятно и наблюдали исчезновение красного пятна. Относительная погрешность анализа ± 2%.

При определении хлоридов в растворах используется «титратор Quantab» в виде Т-образной капиллярной трубки [98–101]. Короткая часть трубки заполнена индикатором, изменение цвета которого свидетельствует об окончании реакции. Длинная часть трубки заполнена хроматом серебра. Концентрация хлоридов определяется по длине обесцвеченной зоны длинной части капилляра при погружении его в испытуемую жидкость. Разработаны составы для определения хлоридов в диапазонах 30–180 мг/л, 30–600 мг/л и 300–6000 мг/л.

Для определения хлоридов в природных, сточных и технологических водах предложены реактивные индикаторные полосы РИП-Хлорид-Тест [13]. Хлорид-ионы взаимодействуют с комплексным соединением черно-коричневого цвета, при этом образуется индикатор желтого цвета. Диапазоны определяемых концентраций при pH 1,5–2: 5, 10, 20, 30, 50, 100, 250, 500 и 1000 мг/л. Причем в диапазоне от 50 до 1000 мг/л концентрацию определяют погружением реактивной бумаги в анализируемый раствор и сравнением цвета реакционной зоны с цветовой шкалой. В диапазоне 5–50 мг/л 3 мл анализируемого раствора пропускают через реакционную зону диаметром 6 мм с помощью концентрирующего устройства и затем сравнивают полученную окраску индикаторной бумаги со стандартной цветовой шкалой.

Для определения хлоридов по длине (площади) обесцвеченной зоны тест-полосы, заклеенной в полимерную пленку, использовали фильтровальную бумагу, импрегнированную хроматом и гексацианоферратом (III) серебра [96]. В первом случае бумага имела красно-коричневый, во втором — оранжевый цвет. Чувствительность определения хлоридов зависит от концентрации пропиточных растворов. Чем меньше концентрация хромата или гексацианоферрата (III) серебра на бумаге, тем меньшее количество хлоридов можно определить. С другой стороны, минимальная концентрация импрегнируемой на бумаге соли серебра ограничена возможностью визуального наблюдения зоны окрашивания.

На определение хлоридов оказывает влияние кислотность анализируемого раствора. В кислой и щелочной средах (8 < pH < 4) происходит разрушение осадка Ag_2CrO_4 и наблюдается обесцвечивание бумаги, как и при образовании AgCl. Для осадка $Ag_3[Fe(CN)_6]$ такая область находится при pH больше 10 и менее 3. Определять хлориды бумагой, импрегнированной Ag_2CrO_4, следует в диапазоне pH 4–8 и бумагой, импрегнированной $Ag_3[Fe(CN)_6]$, — в диапазоне pH 3–10. Минимальные содержания хлоридов, определяемые тест-полосами, импрегнированными Ag_2CrO_4, составляют 0,1 мг/л и 50 мг/л для полос, импрегнированных $Ag_3[Fe(CN)_6]$. Длина обесцвеченной зоны при этом составляет 0,5 мм.

Определению хлоридов мешают гексацианоферраты (II), роданиды, бромиды, иодиды. Указанные анионы образуют обесцвеченные зоны на тест-полосе. Не мешают до 3 мг/л активного хлора и органические вещества, присутствующие в природных и сточных водах ($БПК_5$ до 100 мг O_2/л). При определении хлоридов в природных и сточных водах, атмосферных осадках не требуются пробоподготовка и фильтрование пробы.

Для определения хлоридов в почве отбирают 10 г высушенной на воздухе и измельченной почвы, приливают 10 мл дистиллированной воды и опускают одним из концов в полученную суспензию. После поднятия жидкости до второго конца тест-полосы измеряют длину обесцвеченной зоны и по градуировочному графику или стандартной таблице находят содержание хлоридов.

В системах VISOCOLOR®(Macherey-Nagel) и Aquamerck®(E. Merck) для определения хлоридов использовали меркуриметрическое титрование тиоцианатом ртути с использованием в качестве индикатора соли железа (III):

$$2Hg(SCN)_2 + 6Cl^- \longrightarrow HgCl_2 + HgCl_4^{2-} + 2SCN^-,$$

$$SCN^- + Fe^{3+} \longrightarrow Fe(SCN)^{2+}(\text{красный}).$$

Диапазоны определяемых содержаний 1–60 мг/л.

Для колориметрического анализа в системах VISOCOLOR® ECO, NANOCOLOR®(Macherey-Nagel) и Aquamerck®, Microquant® (E. Merck) использована аналогичная реакция, диапазоны определяемых содержаний: 5–500; 0,5–50 и 0,2–125 мг/л.

В тест-системах Titrets®(CHEMetrics), Hach Chemical Co. в качестве индикатора используют дифенилкарбазон: он образует комплекс с Hg(II), разрушающийся при введении хлорид-ионов.

В тест-методах использован и метод Мора, в котором в качестве титранта использовали нитрат серебра, индикатор хромат натрия (CHE-Metrics, Hach Co.).

Для определения высоких содержаний хлоридов использован метод радиальной хроматографии SALTESMO (Macherey-Nagel) — диапазон 0,25–5 г/л NaCl. Индикаторную бумагу импрегнировали Ag_2CrO_4. Концентрацию определяли по площади обесцвеченного пятна индикаторной бумаги, заклеенной в полимерную пленку, после контакта ее с анализируемым раствором через отверстие в пленке.

6.3.3. Цианиды

Цианиды можно определять, используя реактивную бумагу, пропитанную сульфидом меди (II) [28]. В присутствии цианидов происходит обесцвечивание черного осадка CuS:

$$2CuS + 10KCN \longrightarrow 2K_3[Cu(CN)_4] + (CN)_2 + 2K_2S.$$

Не мешают определению иодиды, бромиды, хлориды, роданиды, цианоферраты. Чувствительность определения 25 мг/л.

Для определения цианидов по длине окрашенной зоны тест-полосы предложены бумаги, пропитанные дитизонатом меди или цинка [34]. При pH 6–10 в присутствии цианидов появляется слабо-желтая, почти бесцветная, зона. Диапазон определяемых содержаний 0,5–500 мг/л CN^-. Определению свободных цианидов не мешают комплексные цианиды, роданиды, хлориды, сульфаты, нитраты. Тест-системы были апробированы при определении цианидов в промывных водах гальванических ванн.

Чувствительны тесты, основанные на использовании комбинаций пиридин — пиразолоновый краситель или пиридин — барбитуровая кислота. При этом образуются полиметиновые красители. Вначале хлор, выделяющийся из хлорамина Т, окисляет цианиды до хлорциана:

$$2CN^- + Cl_2 \longrightarrow 2CNCl,$$

который реагирует с пиридином, и после гидролиза образующегося соединения получается глутаконовый альдегид:

$$CNCl + C_5H_5N \longrightarrow C_5H_5N^+{-}CN + 4H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow O{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}O$$

Глутаконовый альдегид реагирует с пиразолоном, образуя синий краситель.

Эта система использована в колориметрических наборах Hach Co., Hanna Instruments. Диапазоны определяемых содержаний цианидов: 0,01–0,2 мг/л; 0,005–0,2 мг/л.

Метод с использованием пиридина и барбитуровой кислоты использован в колориметрических наборах VISOCOLOR®(0,002–0,4 мг/л CN^-), NANOCOLOR®(0,001–0,5 мг/л CN^-) и индикаторных бумагах Merckoquant® (1–30 мг/л CN^-).

В наборе CHEMets®(CHEMetrics) использована изоникотиновая и барбитуровая кислоты (0,005–0,1 мг/л).

6.3.4. Хроматы

Хром (VI) определяют тест-методами чаще всего с применением дифенилкарбазида (ДФК). Известны приемы закрепления ДФК на ионообменной смоле [28], пенополиуретановой пене [102]. В первом случае хром (VI) определяют нанесением капли исследуемого раствора на бумагу, пропитанную смолой. В присутствии хрома (VI) появляется красно-фиолетовое окрашивание. Предел обнаружения 0,5 мг/л. Во втором случае происходит сорбция комплекса хрома из анализируемого раствора на пенополиуретане. Интенсивность окраски измеряют методом диффузного отражения. Предел обнаружения 0,05 мг/л.

Для определения 0,1–500 мг/л хрома (VI) предложен РИБ-Хромат-Тест [13]. Хроматы окисляют бесцветный индикатор до продукта коричнево-черного цвета.

Предложен тест, позволяющий определять хром (VI) на уровне 0,02 мг/л [5]. Суть его заключается в том, что бумагу пропитывают насыщенным спиртовым раствором ДФК, высушивают и нарезают размером 7 x 7 мм. Отбирают 1 мл анализируемой воды, добавляют 4 капли 2 М HCl и помещают 1 квадратик индикаторной бумаги. В присутствии хрома (VI) появляется сиренево-фиолетовая окраска жидкости. Интенсивность ее сравнивают со стандартной цветовой шкалой, составленной для 0,02–0,05–0,1–0,5–1–3–5 мг/л хрома (VI). В кислой среде определению хрома не мешают 1000-кратные количества щелочных и щелочноземельных элементов, алюминия, цинка, кадмия, железа, 100-кратные количества молибдена, ртути, ванадия, кобальта и никеля. Не мешают определению хлориды, сульфаты, фосфаты, фториды, ацетаты и нитраты. Тест применен для определения хрома (VI) в сточных и природных водах.

В системах VISOCOLOR®, NANOCOLOR® (Macherey-Nagel), CHE-Metrics также использован дифенилкарбазид. Для окисления Cr(III) используют пероксодисульфат аммония. Нижняя граница определяемых содержаний 0,01 мг/л CrO_4^{2-}.

6.3.5. Фториды

Определение фторидов тест-методом, как и в фотометрии, проводят по обесцвечиванию комплекса циркония с хромогенными реагентами. Часто используют ализариновый красный С [28, 103]. Комплекс циркония с этим реагентом в кислых растворах имеет красно-коричневый цвет в присутствии избытка реактива и фиолетовый цвет в избытке циркония. Комплекс обесцвечивается в присутствии фторидов, фосфатов, арсенатов, сульфатов, тиосульфатов, оксалатов и других органических оксикислот. Предел обнаружения метода при выполнении на бумаге — 20 мг/л фторидов.

Предложена индикаторная система цирконий — ализариновый красный С для определения фторидов по длине обесцвеченной зоны индикаторных тест-полос, заклеенных в полимерную пленку [96]. Фториды можно определять в диапазоне pH 1–3, здесь наблюдается независимая от pH зона обесцвечивания. При pH < 1 комплекс циркония с ализариновым красным разрушается и бумага обесцвечивается. При pH > 3 длина обесцвеченной зоны уменьшается и при pH > 5 эффекта вообще не наблюдается. Определение проводили при pH 1,0, так как в кислой среде разрушаются фторидные комплексы многих элементов. Диапазон определяемых содержаний фторидов 0,5–50 мг/л. Определению фторидов при pH 1,0 не мешают 1000-кратные количества щелочных и щелочноземельных металлов, кобальта, никеля, меди, цинка, нитратов, кадмия, 500-кратные — ртути, хлоридов, фосфатов, скандия, хрома (III), марганца (II), 100-кратные — сульфатов, тиосульфатов, 20-кратные — аммония, железа, 10-кратные — оксалатов, тартратов.

Этот тест-метод рекомендован для определения фторидов в природных, сточных водах и почвах. Для анализа почвы к 10 г высушенной и измельченной почвы добавляли 8 капель 2 М HCl, 10 мл воды и перемешивали в течение 10–15 мин. В полученную суспензию опускали тест-полосы.

Система NANOCOLOR® (Macherey-Nagel) основана на обесцвечивании комплекса лантана с ализарином фторидами в диапазоне 0,1–2 мг/л, а индикаторная бумага (Macherey-Nagel) — на обесцвечивании комплекса алюминия с органическим реагентом (2–200 мг/л F^-) [8].

6.3.6. Иодиды

Для полуколичественного определения иодидов предложен тест [62, 83], в котором бумагу пропитывают смесью растворов 10 г церия (IV) в 10 мл 10%-ной H_2SO_4, 5 г арсенита натрия в 100 мл воды, 0,025 М раствора ферроина и насыщенного раствора хлорида аммония в соотношении 3 : 2 : 3 : 2. Цвет бумажной полоски изменяется из синего в оранжевый. Тест основан на каталитическом восстановлении церия (IV):

$$2Ce^{4+} + AsO_3^{3-} + H_2O \longrightarrow 2Ce^{3+} + AsO_4^{3-} + 2H^+.$$

Таблица 6.11

Характеристики условий и параметров определения иодидов

Импрегнируемое соединение	Оптимальный pH определения	Рабочий интервал концентраций иодидов, мг/л	Мешающие ионы
Ag_2CrO_4	3–8	0,2–1000	Cl^-, Br^-, PO_4^{3-}, SCN^-, S^{2-}
$Ag_3[Fe(CN)_6]$	3–10	30–1000	Cl^-, Br^-, SCN^-, S^{2-}
AgCl	3–7	1–1000	SCN^-, Br^-, S^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	3–10	1–1000	SCN^-, Br^-

Бромиды, хлориды, сульфаты и нитраты мешают в случае определения малых количеств иодидов. Препятствуют выполнению реакции цианиды и соли ртути, серебра, марганца. Предел определения 1 мг/л иодидов.

При определении иодидов по длине окрашенной зоны тест-полосы, заклеенной в полимерную пленку, использована фильтровальная бумага, импрегнированная солями Ag_2CrO_4, $Ag_3[Fe(CN)_6]$, AgCl и $Ag_4[Fe(CN)_6]$ [96]. В табл. 6.11 приведены характеристики данных систем. Указанные в таблице анионы мешают определению иодидов только в том случае, когда их концентрация превышает концентрацию иодидов.

При использовании бумаги, импрегнированной гексацианоферратом (II), после прохождения исследуемой жидкости через тест-полосу ее выдерживают на свету в течение 20–30 мин. При этом на белой полосе в присутствии иодидов появляется коричневая зона [96]. При использовании бумаги, импрегнированной AgCl, в присутствии иодидов через 15–20 мин появляется желтая зона на фоне серой зоны тест-полосы. Наибольшей чувствительностью обладает бумага, импрегнированная хроматом серебра (0,2 мг/л), но поскольку избирательность у бумаги с хлоридом серебра выше, то она рекомендована для определения иодидов в сточных водах и технологических растворах.

Для определения больших содержаний иодидов (0,7–14,2 г/л) используют метод радиальной хроматографии на бумаге (SALTESMO, Macherey-Nagel), заклеенной в полимерную пленку и контактирующей с анализируемым раствором через отверстие в пленке [8].

6.3.7. Нитраты и нитриты

Определение нитратов и нитритов имеет практическое значение для анализа сточных вод промышленных предприятий, питьевой воды и почв.

Широко распространены методы определения нитратов и нитритов, основанные на реакциях диазотирования и азосочетания с образованием азокрасителей. Так, в методе Грисса используется сульфаниловая кислота и 1-нафтиламин [103]. Поскольку доказана канцерогенность

1-нафтиламина, его заменяют другими соединениями — 1-нафтиламин-7-сульфокислотой, N-(1-нафтил)этилендиамином и др. Чувствительность метода Грисса зависит от применяемых реагентов, условий и методов определения (табл. 6.12).

Таблица 6.12

Тест-методы определения нитритов

Индикаторная система	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Способ определения	Литература
Сульфаниловая кислота, 1-нафтиламин	1–80, 100–3000	Тест-полосы QUANTOFIX®	8
	0,05–1	Система VISOCOLOR®	8
	0,02–0,5	Система VISOCOLOR® ECO	8
	0,005–0,1	Система VISOCOLOR® HE	8
Сульфаниловая кислота, хромотроповая кислота	0,5–200	Определение длины окрашенной зоны индикаторного порошка в тест-трубках	104
3-Гидрокси-1, 2,3,4-тетрагидро(h)хинолин, сульфаниловая кислота	0,5–50	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг	105
8-Гидроксихинолин, сульфаниловая кислота, цетилпиридиний	0,1–5	Оценка интенсивности окраски анализируемой жидкости после внесения в нее индикаторных бумаг	5
Целлюлоза с группами 1-нафтиламина, анестезин	0,1–100	Определение длины окрашенной зоны тест-полос	106
Целлюлоза с группами 1-нафтиламина, анестезин	0,01–3	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг после пропускания через них 20 мл анализируемого раствора	106

Продолжение таблицы 6.12

Индикаторная система	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Способ определения	Литература
Хромотроповая кислота, *п*-нитроанилин	0,2–2,3	Оценка интенсивности окраски жидкости после внесения в нее индикаторного порошка	107, 108
Сульфаниловая кислота, 1-нафтиламин, Cd	10–50	Тест-полосы QUANTOFIX®	8
	4–120	Система VISOCOLOR® ECO	8
	1–50	Система VISOCOLOR®	8
	0,1–5	То же	8
Сульфаниловая кислота, N-(нафтил-1)-этилендиамин	0,05–250	Система CHEMetrics	7
3-Гидрокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолин, сульфаниловая кислота, Cd	10–500	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг	108
Целлюлоза с группами 1-нафтиламина, анестезин, Zn	1–100	Определение длины окрашенной зоны тест-полосы	106
	0,1–10	Оценка интенсивности индикаторных бумаг после пропускания через них 20 мл анализируемого раствора	106
N-(Нафтил-1)-этилендиамин, сульфаниламид, Zn	0,1–1	Оценка интенсивности окраски анализируемого раствора после внесения в него индикаторного порошка	109
8-Гидроксихинолин, сульфаниловая кислота, $NiSO_4$, Zn	20–2000	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг	110

Продолжение таблицы 6.12

Индикаторная система	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Способ определения	Литература
Хромотроповая кислота, сульфаниловая кислота, Zn	0,5–200	Определение длины окрашенной зоны индикаторного порошка в тест-трубке	104

Известные тест-методы определения нитратов основаны также на реакции Грисса и используют в качестве азосоставляющей 1-нафтиламин и его производные (табл. 6.13). Кроме указанных компонентов в составы для пропитки фильтровальной бумаги входят органическая кислота (лимонная или винная) и металлический цинк или кадмий для восстановления нитратов до нитритов.

Нитрит можно определять с помощью индикаторных трубок [104] в природных и питьевых водах, атмосферных осадках и пищевых продуктах. Принцип метода — получение окрашенного соединения в растворе, и использовании индикаторного порошка, представляющего собой гидрофобизованный силикагель, нековалентно модифицированный хлоридом цетилтриметиламмония. Аналитические реагенты — смесь хромотроповой, сульфаниловой и лимонной кислот и катализатора диазотирования. Трубку опускают в анализируемый раствор. Диапазон определяемых содержаний — 2,5–50 мг/л. При использовании такой же трубки с пропусканием 1 мл анализируемой воды диапазон определяемых содержаний — 0,5–20 мг/л.

Определение нитрита с помощью таблеток на основе пенополиуретана [111]. *Тест-средство предназначено для качественной и полуколичественной оценки содержания нитрита в природных водах. Метод основан на взаимодействии нитрита с концевыми толуидиновыми группами пенополиуретана. О наличии нитрита судят по изменению окраски таблетки пенополиуретана из белой в желтую; содержание нитрита определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной цветовой шкалой. Можно определять нитрит от* 0,3 *до* 5 *мг/л.*

Тест-средство включает:

- *Таблетки пенополиуретана на основе простых эфиров диаметром* 16 *мм, толщиной* 6 *мм и массой* ~ 0,04 *г.*
- *Соляную кислоту,* 5 *М раствор.*
- *Сосуды с притертыми пробками для встряхивания.*
- *Медицинские пипетки, цилиндр.*
- *Стеклянную палочку.*
- *Цветовую шкалу.*
- *Фильтровальную бумагу.*

Проведение анализа. *В сосуды для встряхивания помещают по* 20 *мл анализируемой пробы воды и добавляют по* 5 *мл* 5 *М HCl. В каждый сосуд опускают по одной таблетке пенополиуретана, прожимают ее стеклянной палочкой до удаления пузырьков воздуха и встряхивают* 15 *мин. Растворы сливают, а таблетки подсушивают между двумя листами фильтровальной бумаги и окраску таблетки сравнивают со шкалой.*

Селективность. *Селективность методики характеризовали предельными количествами, при которых погрешность определения не превышает* 15 %. *Определению* 0,7 *мг/л нитрита не мешают* 100-*кратные количества* K, Na, Ca, Mg, Zn, Fe(III), Cu(II), NO_3^-, SO_4^{2-} *и* Cl^-.

Воспроизводимость и правильность. *Тест-средство позволяет провести скрининг проб воды на наличие нитрита и дать положительный ответ о его присутствии в том случае, если его содержание превышает* 0,3 *мг/л.*

При визуальном детектировании установлено, что время появления лимонно-желтой окраски в таблетке пенополиуретана зависит от содержания нитрита в анализируемой пробе:

Содержание нитрита в пробе, мг/л	*Время появления окраски, мин*
0,3	5
0,5	4
3	3
4	1
5	0,25

Количественное извлечение аналитической формы в таблетку пенополиуретана достигается через 15 *мин.*

Воспроизводимость определения нитрита зависит от его содержания в пробе. Относительное стандартное отклонение (s_r) *составляет* 0,20–0,30 *при содержании нитрита в пробе* 0,5–4 *мг/л;* 0,40–0,50 — *при содержании меньше* 0,5 *мг/л и больше* 4 *мг/л* ($n = 6$).

Воспроизводимость определения улучшается при использовании портативного рефлектометра-колориметра «Мультиэкотест». Нитрит определяли по градуировочной зависимости, полученной для серии стандартных растворов. Воспроизводимость определения нитрита (s_r) *в этом случае составляет* 0,05–0,10 *при содержании нитрита в пробе* 0,5–4 *мг/л;* 0,15 — *при содержании нитрита меньше* 0,5 *мг/л и больше* 4 *мг/л* ($n = 6$).

Правильность методики подтверждена методом «введено — найдено» в модельном образце на основе водопроводной воды. В этом образце, содержащем 0,67 *мг/л нитрита, найдено* $0,67 \pm 0,01$ ($n = 6, s_r = 0,05$). *Методика применена к анализу воды из подземной скважины в Волгоградской области. В образце воды найдено* 18 ± 1 *мг/л* ($n = 6,\ s_r = 0,06$). *Результаты тест-определения хорошо согласуются с результатами, полученными спектрофотометрическим методом по реакции Грисса* (19 ± 1 *мг/л;* $n = 6,\ s_r = 0,05$).

Определение нитратов с помощью индикаторных трубок [112]. *Для определения нитрат-ионов в питьевых, природных и сточных водах, атмосферных осадках и почвенных вытяжках предложены индикаторные трубки. В основу определения положена цветная реакция диазотирования-азосочетания, в которую вступает нитрат-ион с компонентами реактивного порошка, и сорбция образовавшегося азокрасителя в индикаторной трубке. Тест-средство представляет собой стеклянную трубку (длина* 40–50 *мм, внутренний диаметр*

1–2 мм), заполненную индикаторным порошком. После добавления реактивного порошка к анализируемой пробе в полученный окрашенный в красный цвет раствор опускают индикаторную трубку. Анализируемый раствор поступает в индикаторную трубку под действием капиллярных сил, и в ней возникает окрашенная зона. Длина окрашенной зоны прямо пропорциональна содержанию определяемого вещества. Содержание компонента определяют с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика. Реактивный порошок содержит цинковую пыль, катализатор диазотирования, вещества для создания оптимальной кислотности, сульфаниловую кислоту в качестве диазокомпонента и динатриевую соль хромотроповой кислоты в качестве азокомпонента.

Тест-средство включает:

- *Индикаторную трубку, заполненную индикаторным порошком.*
- *Ампулу, содержащую 20 мг реактивного порошка.*
- *Пробирку с притертой пробкой для перемешивания раствора.*

Проведение анализа. *К 2 мл исследуемого раствора прибавляют реактивный порошок. Через 10 мин в полученный окрашенный в красный цвет раствор опускают индикаторную трубку. После поднятия фронта жидкости до верхнего конца трубки ее вынимают из раствора, измеряют длину окрашенной в красный цвет зоны и определяют содержание нитрат-ионов с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика.*

Характеристика методики. *Диапазон определяемых содержаний нитрат-ионов 10–80 мг/л, относительное стандартное отклонение 0,07–0,09. Определению не мешают (в кратных количествах):* Cl^- (1.10⁴), SO_4^{2-}(5.10³), Ca, Mg (10³), Fe(III), Mn(II) (10²), Co, Ni, Cu (20).

Воспроизводимость и правильность методики проверена методом «введено — найдено» и сопоставлением результатов анализа с результатами определения инструментальными методами. Индикаторные трубки использованы для определения нитрат-ионов в детской моче. При введении 79; 4,2 и 3,4 мг/л NO_3^- *найдено 86 ± 7; 3,7 ± 0,4; 3,3 ± 0,3 мг/л* NO_3^- *соответственно.*

Определение нитратов с использованием реактивного порошка [112]. *Для определения нитрата в природных и питьевых водах, атмосферных осадках и почвенных вытяжках предложен реактивный порошок. В основу определения положена реакция диазотирования-азосочетания, в которую вступает нитрат-ион с компонентами реактивного порошка в растворе. После добавления реактивного порошка к анализируемой пробе возникает красная окраска. Интенсивность окраски, прямо пропорциональная содержанию нитрат-иона в растворе, оценивают с помощью цветовой шкалы или измеряют фотометрически. Инструментальное определение можно осуществить с помощью портативных фотометров. Реактивный порошок содержит цинковую пыль, катализатор диазотирования, вещества для создания оптимальной кислотности, сульфаниловую кислоту в качестве диазокомпонента и динатриевую соль хромотроповой кислоты в качестве азокомпонента.*

Тест-средство включает:

- *Ампулу, содержащую 20 мг реактивного порошка.*
- *Пробирку с притертой пробкой для перемешивания раствора.*

Проведение анализа. *К 10 мл исследуемого раствора прибавляют реактивный порошок. Через 10 мин сравнивают окраску полученного окрашенного в красный цвет раствора со шкалой или измеряют его оптическую плотность при 520 нм. Содержание нитрат-ионов определяют с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика.*

Характеристика методики. *Диапазон определяемых содержаний нитрат-ионов при визуальном детектировании составляет 5–200 мг/л, относительное стандартное отклонение — 0,25–0,30. Диапазон определяемых содержаний при фотометрическом детектировании 0,5–60 мг/л, относительное стандартное отклонение — 0,07–0,10. Определению не мешают (в кратных количествах):* Cl^- (1.10⁴), SO_4^{2-} (5.10³), Ca, Mg (1.10³), Fe(III), Mn(II), Al (10²), Co, Ni, Cu (20). *Воспроизводимость и правильность методики проверена методом «введено — найдено».*

6.3.8. Фосфаты

Для определения фосфатов используют реакцию образования молибдофосфорной гетерополикислоты и последующего ее восстановления до молибденовой сини:

$$2Na_2MoO_4 + H_2PO_4^- + 24H^+ \longrightarrow [H_2PMo_{12}O_{40}]^- + 24Na^+ + 12H_2O,$$
$$[H_2PMo_{12}O_{40}]^- + 2\bar{e} \longrightarrow [H_2PMo_{12}O_{40}]^{3-}.$$

В качестве восстановителей используют бензидин, хлорид олово (II), сульфиты, аскорбиновую кислоту или метол.

Используют визуальную или инструментальную оценку интенсивности возникающей окраски после внесения реагентов в анализируемую пробу. Используют компараторы с цветным диском, пятишаговую кювету с цветной шкалой (Hach Co., E. Merck, Hellige Co., Macherey-Nagel и др.). Диапазоны определяемых содержаний фосфатов 0,05–1 мг/л, 0,1–1,5 мг/л, 2–2,5 мг/л (VISOCOLOR®, Macherey-Nagel), 0,03–5 мг/л, 0,5–15 мг/л, 0,5–50 мг/л (NANOCOLOR®, Macherey-Nagel), 0,05–1 мг/л, 2–10 мг/л, 50–500 мг/л (CHEMetrics) [7, 8, 9].

Используют также образование ванадиймолибдофосфорной кислоты желтого цвета (NANOCOLOR®, Macherey-Nagel; CHEMets®, CHEMetrics). Диапазон определяемых содержаний фосфатов 0,5–100 мг/л, 2–150 мг/л.

В системах NANOCOLOR® предусмотрено определение общего фосфора после разрушения полифосфатов нагреванием в кислой среде [8].

Предложены также многослойные бумаги [65]. Первая полоска пропитана лимонной кислотой и молибдатом аммония, вторая — раствором хлорида олова (II). В присутствии фосфатов она окрашивается в синий цвет в диапазоне 1–50 мг/л PO_4^{3-}.

Индикаторные бумаги предложены для диапазонов 3–100 мг/л (QUANTOFIX®, Macherey-Nagel), 10–500 мг/л (Merckoquant®, E. Merck).

В описанных выше системах влияние силикатов устраняют введением в индикаторный состав винной кислоты.

6.3.9. Сульфиды

Определение сульфидов реактивными бумагами проводят с использованием нитропруссида натрия [28]. Образуется красно-фиолетовая окраска. Предел обнаружения — 20 мг/л, мешают сульфиты.

Для определения больших количеств сероводорода и сульфидов выпускается бумага, пропитанная ацетатом свинца [65]. В присутствии сульфидов образуется черное пятно.

Предложено использовать реактивную бумагу, импрегнированную иодидом серебра, для определения сульфидов по длине окрашенной зоны тест-полос, заклеенных в полимерную пленку [5]. Из ряда произведений растворимости видно, что наименее растворимым является сульфид серебра (HgS в рассмотрение не принимается из-за токсичности ртути). С другой стороны, из ряда для солей серебра ($Ag_2SO_4 > Ag_2CO_3 > Ag_2CrO_4 > Ag_3PO_4 > Ag_2SO_3 > Ag_3[Fe(CN)_6]AgCl > Ag_4[Fe(CN)_6] > AgSCN > AgBr > AgI > Ag_2S$) видно, что сульфиды будут замещать иодиды в осадке AgI, и все другие анионы (бромиды, роданиды и т. д.) не будут мешать определению. Учитывая это, для определения сульфидов готовили бумагу, пропитанную вначале 0,1 %-ным раствором сульфата серебра, высушивали и пропитывали 0,1 %-ным раствором иодида калия. Затем бумагу промывали водой и снова высушивали. При пропускании через бесцветную бумагу 20 мл анализируемого раствора она приобретала коричневую окраску. Спектр диффузного отражения имеет два расплывчатых максимума при 470 и 640 нм. Определение сульфидов можно проводить при pH 4–10. Диапазоны определяемых содержаний сульфидов составляют 0,01–0,05–0,1–0,5–1 мг/л. Определение сульфидов проводили в бытовых сточных водах. Для этого воду отфильтровывали через фильтр «черная лента», набирали в шприц 20 мл пробы и пропускали через тест-устройство, прокладкой в котором служит бумага с иодидом серебра и фильтровальная бумага. Определяли суммарное содержание всех трех форм (H_2S, HS^-, S^{2-}) в пересчете на H_2S.

В системах VISOCOLOR®, NANOCOLOR® (Macherey-Nagel) использовали образование метиленовой сини. Сероводород и сульфид-ионы в кислой среде образуют с N, N'-диметил-*п*-фенилендиамином промежуточное соединение, которое окисляется хлоридом железа (III) до метиленовой сини:

Диапазон определяемых содержаний 0,01–1 мг/л S^{2-} [8].

6.3.10. Тиоцианаты

Для определения тиоцианатов предложено небольшое число капельных реакций, которые можно выполнить на бумаге.

$$2(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}NH_2 + H^+ + H_2S + 6Fe^{3+} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{[метиленовый синий: } (CH_3)_2N\text{–фенотиазин}=N^+(CH_3)_2] + 6Fe^{2+} + NH^{4+} + 5H^+$$

Простое определение тиоцианатов в присутствии иодидов основано на том, что раствор соли железа (III), содержащий большие количества солей железа (II), взаимодействует только с ионами SCN^-, но не с ионами I^- [28]; это объясняется снижением в таких условиях окислительно-восстановительного потенциала системы Fe^{3+}/Fe^{2+}. На фильтровальную бумагу помещают каплю анализируемого раствора, слегка подкисленного уксусной кислотой, и наносят раствор реагента (1 г $FeCl_3$ и 1 г $FeSO_4$ в 100 мл разбавленной соляной кислоты). В присутствии роданидов появляется красно-коричневое пятно или кольцо. Можно определять до 6 мг/л SCN^-.

Раствор соли кобальта (II) в ацетоне в присутствии роданидов окрашивается в голубой цвет. Эту цветную реакцию используют как для определения кобальта, так и для определения тиоцианатов. Обнаружению мешают нитриты, так как они образуют нитрозилтиоцианат.

Для определения тиоцианатов можно использовать тест-полосы, импрегнированные хлоридом серебра и заклеенные в полимерную пленку. После прохождения исследуемой жидкости по тест-полосе и выдерживания ее на свету 30–40 мин образуется обесцвеченная зона на серой полосе [5]. Оптимальным для определения SCN^- является диапазон pH 3–8. Нижняя граница определяемых содержаний 1 мг/л SCN^- (обесцвеченная зона 0,5 мм), верхняя — 500 мг/л (длина обесцвеченной зоны 55 мм). Определению тиоцианатов мешают бромиды, иодиды, сульфиды, большие, чем SCN^-, количества гексацианоферратов (II).

В системе NANOCOLOR® использована реакция тиоцианатов с железом (III). Интенсивность образующейся красной окраски пропорциональна концентрации в диапазоне 0,5–50 мг/л SCN^- [8].

6.3.11. Силикаты

Определение силикатов проводят по образованию молибдокремниевой гетерополикислоты с последующим восстановлением до молибденовой сини аналогично определению фосфора. Мешающее влияние фосфатов устраняют лимонной кислотой. Определению не мешают $\leqslant$ 10 мг/л Fe, Al, $\leqslant$ 20 мг/л PO_4^{3-}, $\leqslant$ 100 мг/л Ca. Диапазоны определяемых содержаний 0,2–5 мг/л SiO_2 (VISOCOLOR®), 0,005–10 мг/л

SiO_2 (NANOCOLOR®, 0,3–10 мг/л Si (Microquant®, 0,01–0,25 мг/л Si (Aquaquant®) [8, 21].

6.3.12. Сульфаты

В предлагаемых тест-методах определения сульфатов обычно реализуется образование малорастворимого сульфата бария [13, 28]. Бумага пропитывается окрашенным комплексом бария с подходящим реагентом. В присутствии сульфатов появляется окраска свободного реагента.

Бумага, пропитанная родизонатом бария, имеет красно-коричневый цвет, в присутствии сульфатов она обесцвечивается. Предел обнаружения до 10 мг/л [28].

Зелено-голубой комплекс бария с сульфоназо III, полученный на фильтровальной бумаге, в присутствии сульфатов изменяет цвет на фиолетовый или зелено-синий [62]. Можно определять до 2 мг/л сульфата.

Предложены индикаторные полосы РИП-Сульфат-Тест [13]. Сульфаты взаимодействуют с комплексным соединением черно-синего цвета, нанесенным на бумагу, с образованием реагента розово-фиолетового цвета. Диапазоны определяемых концентраций при pH 4–7 : 50–100–250–500–1000 мг/л.

В способе определения сульфатов по длине окрашенной зоны тест-полосы, заклеенной в полимерную пленку, использована бумага, пропитанная родизонатом бария [8]. Барий образует красно-коричневый осадок с родизонатом натрия. Оптимальным значением pH является интервал 2–4. При $pH < 2$ разрушается родизонат бария, а при $pH > 4$ наблюдается нечеткая зона обесцвечивания тест-полосы. Определению сульфатов не мешают 1000-кратные количества хлоридов, нитратов, ацетатов, тиосульфатов, 50-кратные количества фторидов, 10-кратный — фосфатов и 5-кратный — хроматов. Изученная тест-система применена для определения сульфатов в природных и сточных водах. Для анализа отбирают 0,5 мл пробы, прибавляют 5 капель ацетона или этанола, доведенных до pH 2 добавлением HCl, перемешивают, опускают тест-полосы. После пропитки тест-полос измеряют длину обесцвеченной зоны. Время анализа составляет 20–30 мин, относительное стандартное отклонение не превышает 0,3.

В системах Merckoquant® (E. Merck), QUANTOFIX® (Macherey-Nagel) на полимерном держателе расположены 4 реакционные зоны с различным содержанием комплекса бария с тороном. Содержание сульфатов определяют по цветной шкале в диапазоне 200–1600 мг/л SO_4^-.

Турбидиметрический метод использован в наборах Hach Co., VISOCOLOR®, NANOCOLOR® (Macherey-Nagel). Содержание сульфатов в диапазоне 10–200 мг/л определяют по интенсивности помутнения анализируемого раствора после добавления хлорида бария [8, 9].

6.3.13. Сульфиты

Для определения сульфитов в сточных водах используют титриметрический метод, основанный на титровании избытка йода тиосульфатом натрия:

$$SO_3^{2-} + H_2O + I_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^-,$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

Этот принцип использован в системе VISOCOLOR® (Macherey-Nagel) для диапазона 2–100 мг/л.

Более избирательно определение сульфитов с тиодибензойной кислотой (NANOCOLOR®) для диапазона 0,05–10 мг/л SO_3^{2-} [8].

6.4. Другие неорганические компоненты

6.4.1. Гидразин

Определение гидразина основано на конденсации его с 4-диметиламинобензальдегидом в кислой среде с образованием желто-оранжевого продукта реакции:

N=CH–C6H4–N(CH3)2
|
N=CH–C6H4–N(CH3)2

В системе NANOCOLOR® диапазон определяемых содержаний 0,002–1,5 мг/л N_2H_4, VISOCOLOR® — 0,05–2 мг/л N_2H_4, Vacu-Vials® (CHEMetrics) — 0,02–0,7 мг/л N_2H_4 [7, 8].

Восстановление молибдофосфорной кислоты гидразином до молибденовой сини использовано при определении содержания N_2H_4 по длине окрашенной зоны индикаторного порошка в тест-трубке (0,03–2 мг/л N_2H_4) [104], или по интенсивности окраски индикаторных бумаг после пропускания через них 20 мл анализируемого раствора (0,005–0,2 мг/л) [42].

Определение с помощью индикаторных трубок [104]. *Для определения суммарного содержания гидразинов в природных и сточных водах и почвенных вытяжках предложены индикаторные трубки. Тест-средство представляет собой стеклянную трубку (длина 50 мм, внутренний диаметр 1 мм), заполненную индикаторным порошком. После подкисления анализируемой пробы в нее опускают индикаторную трубку. Раствор поступает в трубку под действием капиллярных сил, и в ней возникает окрашенная зона. Длина окрашенной зоны пропорциональна содержанию определяемого вещества в анализируемом растворе. Содержание гидразинов определяют с помощью шкалы длин или уравнения*

градуировочного графика. В основу тест-определения гидразинов положена окислительно-восстановительная реакция между гидразинами и ксерогелем оксида кремния, модифицированным модибдофосфорным гетерополисоединением, в результате которой гетерополисоединение восстанавливается и ксерогель окрашивается в синий цвет.

Тест-средство включает:

- *Индикаторную трубку, заполненную индикаторным порошком.*
- *Ампулу, содержащую 0,2 мл 4 М серной кислоты (раствор 1).*
- *Пробирку с притертой пробкой для перемешивания раствора.*

Проведение анализа. *К 2 мл исследуемого образца прибавляют раствор 1 и опускают индикаторную трубку. После поднятия фронта жидкости до верхнего конца трубки ее вынимают из раствора, через 10 мин измеряют длину окрашенной в синий цвет зоны и определяют содержание гидразинов с помощью шкалы длин или уравнения градуировочного графика.*
Характеристика методики. *Диапазон определяемых содержаний 0,02–1 мг/л, относительное стандартное отклонение 0,09–0,13. Другие вещества (олово и его соли, серосодержащие анионы, дитиокарбаминаты, ксантогенаты, таннаты и аскорбиновая кислота), обладающие восстановительными свойствами, также способны взаимодействовать с иммобилизованным неорганическим комплексным соединением, входящим в состав индикаторного порошка. Однако олово и его соли, многие серосодержащие анионы, дитиокарбаминаты, ксантогенаты являются неустойчивыми соединениями и быстро разлагаются в природных объектах под действием кислорода воздуха и солнечного света. Таким образом, достаточно концентрированные растворы этих соединений могут быть получены только в лабораторных условиях при соблюдении специальных мер. Кроме того, скорость образования и спектроскопические характеристики образующихся синих продуктов существенно зависят от природы восстановителя, что позволяет обеспечить достаточную селективность определения гидразинов в водах. Так, при использовании индикаторных трубок их характеристики (длина, внутренний диаметр, гидрофобность и зернистость индикаторного порошка) выбираются таким образом, чтобы за время поступления пробы в индикаторную трубку прошла реакция только с гидразинами. В результате этого способ определения гидразинов достаточно селективен для использования при анализе реальных природных вод.*
Воспроизводимость и правильность методики проверена методом «введено — найдено» и сопоставлением результатов анализа с результатами определения инструментальными методами.

Определение с помощью индикаторного порошка [104]. *Для определения суммарного содержания гидразинов в природных и сточных водах и почвенных вытяжках предложены индикаторные порошки. В основу определения положена окислительно-восстановительная реакция между гидразинами и ксерогелем оксида кремния, модифицированным молибдофосфорным гетерополисоединением, в результате которой гетерополисоединение восстанавливается и ксерогель окрашивается в синий цвет. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию гидразинов в растворе, она может быть оценена визуально с помощью цветовых шкал, а также твердофазным спектрофотометрическим методом и с применением спектроскопии диффузного отражения. Для измерения отражения использован портативный карманный рефлектометр «Мультиэкотест» фирмы «Костип», Россия.*

Тест-средство включает:

- *Индикаторный порошок (0,5 г).*
- *Ампулу, содержащую 1,1 мл концентрированной серной кислоты (раствор 1).*
- *Пробирку с притертой пробкой.*
- *Пипетку-дозатор.*

Для проведения анализа нужен портативный фотометр или рефлектометр.
Проведение анализа. *К 50 мл анализируемого раствора добавляют раствор 1, индикаторный порошок и смесь перемешивают 20–25 мин. С помощью пипетки-дозатора сорбент отделяют от раствора и измеряют его оптическую плотность или диффузное отражение с помощью портативных приборов. Оптическую плотность следует измерять при 670 нм, диффузное отражение с использованием оранжевого светодиода (620 нм). Содержание гидразина в растворе определяют по градуировочным графикам.*
Характеристика методики. *Диапазон определяемых содержаний гидразина 0,2–6 мг/л, относительное стандартное отклонение 0,09–0,13 при твердофазно-спектрофотометрическом определении. Диапазон определяемых содержаний гидразина 1–20 мг/л, относительное стандартное отклонение 0,09–0,13 при определении методом спектроскопии диффузного отражения. Селективность определения такая же, как и при использовании индикаторных трубок.*
Воспроизводимость и правильность методики проверена методом «введено — найдено» для определения гидразинов в модельных растворах. При введении 1,0 и 0,40 мг/л гидразина и фенилгидразина найдено соответственно 0,9 ± 0,1 и 0,40 ± 0,06 мг/л этих соединений.

6.4.2. Пероксид водорода

Пероксид водорода образуется в верхних слоях атмосферы и поверхностных водах суши под действием УФ-лучей и играет важную роль при превращении диоксида серы в сульфат-ионы в атмосфере и при различных окислительно-восстановительных процессах в водоемах. Содержание пероксида водорода в атмосферных осадках изменяется в среднем от 0,03 до 0,3 мг/л, в поверхностных водах суши — от 0,003 до 0,3 мг/л. Для определения пероксида водорода в указанных объектах используют, в основном, фотометрические методики анализа с использованием катализируемой пероксидазой хрена реакции окисления пероксидом водорода органического субстрата (N,N-диметил-*п*-фенилендиамина [113, 114], 2,2'-азиноди(3-этилбензтиазолин-6-сульфоната) [115, 116]). Диапазон определяемых содержаний H_2O_2 при использовании этих методик составляет 0,003–0,3 мг/л.

Для определения пероксида водорода в диапазоне 0,5–25 мг/л предложены индикаторные бумаги, содержащие либо легко окисляющиеся H_2O_2 органические реагенты с образованием окрашенных продуктов [117], либо основанные на ферментативных реакциях, аналогичных

реакциям, используемым в фотометрических методах [118]. Концентрацию определяют визуально по интенсивности возникающей окраски индикаторных бумаг после их кратковременного контакта с исследуемым раствором. Погрешность определения составляет 30–50 %. В анализе атмосферных осадков и природных вод указанные индикаторные бумаги не использовали в связи с их невысокой чувствительностью.

Предложен тест-метод определения пероксида водорода с использованием индикаторных бумаг, основанный на катализируемой пероксидазой хрена реакции окисления 4-хлор-1-нафтола или *о*-толидина [119]. Для иммобилизации пероксидазы и 4-хлор-1-нафтола (*о*-толидина) использована целлюлозная или альдегидцеллюлозная бумага. Содержание H_2O_2 определяли по длине окрашенной зоны тест-полосы (3 × 80 мм), заклеенной в липкую полимерную пленку, после контакта ее с исследуемым раствором. Диапазон определяемых содержаний H_2O_2 0,1–300 мг/л. При определении концентрации по интенсивности окраски индикаторной бумаги после пропускании через нее 20 мл исследуемого раствора диапазон определяемых содержаний составляет 0,005–1 мг/л. Разработаны и апробированы экспрессные методики определения пероксида водорода в атмосферных осадках, сточных и природных водах ($s_r \leqslant 0,3$).

Ферментативные реакции положены в основу определения H_2O_2 в системах VISOCOLOR®, NANOCOLOR® (Macherey-Nagel). Нижняя граница определяемых содержаний 0,03 мг/л H_2O_2 [8].

В системах CHEMetrics использовано окисление Fe(II) в Fe(III) пероксидом в присутствии тиоцианата. Образуется красный комплекс тиоцианата железа (III). Нижняя граница определяемых содержаний 0,05 мг/л H_2O_2 [7].

6.4.3. Кислород

Определение кислорода в воде основано на методе Винклера (Macherey-Nagel, E. Merck). В анализируемую пробу вводят соль марганца (II) и щелочь. Образуется осадок гидроксида марганца (II), который, окисляясь растворенным в воде кислородом, превращается в гидроксид марганца (IV):

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2(n-1)H_2O \longrightarrow 2MnO_2 \cdot nH_2O.$$

Образующийся осадок растворяют в кислоте, добавляют KI. Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом или оценивают интенсивность образующейся окраски. Диапазон определяемых содержаний 0,1–12 мг/л O_2 [8, 21].

В системах CHEMetrics использованы колориметрические методы с использованием родазина D и индигокармина (0,03–15 мг/л O_2) [7].

6.4.4. Озон

Озон применяют для обеззараживания сточных и природных вод. Для его определения используют те же методы, что и для определения активного хлора, а именно окисление N,N'-диэтил-1,4-фенилендиамина (CHEMetrics, Macherey-Nagel). Диапазоны определяемых содержаний озона 0,07–3 мг/л, 0,05–2 мг/л [7, 8].

Литература к главе 6

1. *Clifford H.* USA pat. 3510263, 1970.
2. *Sandorne E.* Hun. P. R. pat. 170775, 1978
3. *Siepak J., Witkowski H.* Pol. P. R. pat. 141087, 1987.
4. *Siepak J., Witkowski H.* Pol. P. R. pat. 141088, 1987.
5. *Амелин В. Г.* Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1998.
6. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии. 2000, **55**, № 5, 359.
7. Perfecting Simplicity in Water Analysis. Chemetrics. 1999. 40 pp.
8. Rapid Tests, Macherey-Nagel. Macherey-Nagel & Co. KG. 2000. 118 pp.
9. Test Kits and Portable Laboratories. Hach Co. 2000. 56 pp.
10. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1998, **53**, № 9, 958.
11. *Schmitt D., Baumer W., Stein A.* US pat. 3843325, 1974.
12. *Панталер Р. П., Лебедь Н. Б., Авраменко Л. И., Бланк А. Б.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, № 6, 643.
13. *Островская В. М.* Реактивные индикаторные средства для многоэлементного тестирования воды. М.: 1-я Образцовая типография, 1992. 36 с.
14. *Halamex E., Prikryl F., Sonak J.* Czech. S. R. pat. 239708, 1987.
15. *Halamex E., Prikryl F., Sonak J.* Czech. S. R. pat. 239710, 1988.
16. *Rupe Ch. O., Bauer R.* US pat. 4092115, 1978.
17. *Панталер Р. П., Егорова Л. А., Авраменко Л. И., Бланк А. Б.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 5, 521.
18. *Fagers T. A., Tabb D. I.* US pat 4290773, 1981.
19. *Dmitrienko S. G., Sviridova O. A., Pyatkova L. N., Zhukova V. A., Zolotov Yu. A.* // Anal. Chim. Acta, 2000, **405**, 231.
20. Test Kits Aquamerck®, Aquaquant®, Microquant® for Mobile Analyse. Darmstadt: E. Merck, 1994. 28 pp.
21. *Dmitrienko S. G., Sviridova O. A., Pyatkova L. N., Zhukova V. A., Zolotov Yu. A.* // Anal. Chim. Acta, 2000, **405**, 234.
22. *Островская В. М., Фомин Н. А., Адлер Ю. П.* // Журн. аналит. химии, 1987, **42**, № 9, 1716.
23. *Roman L., Craciunescu R., Floreau E., Crihalmeanu C.* Roum. P. R. pat. 89539, 1986.
24. *Roman L., Craciunescu R., Floreau E., Crihalmeanu C.* Roum. P. R. pat. 86542, 1986.
25. *Roman L., Craciunescu R., Floreau E., Crihalmeanu C.* Roum. P. R. pat. 86489, 1985.

26. *Jackson M.* Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1958.
27. *Файгль Ф., Ангер В.* Капельный анализ неорганических веществ. М.: Мир, 1976. т. 1, 2.
28. *Schmitt D., Stein A., Baumer W.* (BRD). Пат. ФРГ 2038651, 1979.
29. *Schmitt D., Stein A., Baumer W.* (GER). Пат. UK 1281817, 1972.
30. *Brown P., Phillips J.* (GER). Пат. США 3661538, 1972.
31. *Pollakowski G., Keiler J.* (BDR). Пат. ГДР 205010, 1984.
32. *Pollakowski G., Keiler J.-A.* (DDR). Патент ГДР 238276, 1986.
33. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1999, **54**, № 7, 753.
34. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1999, **54**, № 10, 1088.
35. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1999, **54**, № 6, 651.
36. Merkoquant. Chemical microchips for analysis you take in your stride. E. Merck. 1999. 37 pp.
37. *Амелин В. Г., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, № 4, 411.
38. *Stroterhoff H. L.* US pat. 3741727, 1973.
39. *Chiba Atsushi, Ogawa Tadohiko.* // Inf. Mater. Energy Theory Liff., 1988, **56**, № 8, 630.
40. *Hamza A. G., Farag A. B., Al-Herthani A.* // Microchem. J., 1985, **32**, № 1, 13.
41. *Золотов Ю. А.* // Вестн. РАН, 1997, **67**, № 6, 508.
42. *Золотов Ю. А.* // Химич. промышл., 1997, № 6, 48.
43. *Baumer W., Schmitt D., Stein A.* US Pat. 3697225, 1972.
44. *Dmitrienko S. G., Kosyreva O. A., Runov V. K., Zolotov Yu. A.* // Mendeleev Comm. 1991, № 2, 75.
45. *Braun T., Farag A. B.* // Anal. Chim. Acta, 1974, **73**, 301.
46. *Швоева О. П., Дедкова В. П., Гитлиц А. Г., Саввин С. Б.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, № 1, 89.
47. *Иванов В. М., Морозко С. А., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1993, **48**, № 8, 1389.
48. *Максимова И. М., Моросанова Е. И.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, № 6, 602.
49. *Панталер Р. П., Тимченко А. К., Авраменко Л. И., Бланк А. Б.* // Журн. аналит. химии, 1998, **53**, № 5, 3.
50. *Иванов В. М., Кузнецова О. В.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, № 5, 498.
51. *Дмитриенко С. Г., Косырева О. А., Рунов В. К.* Современные методы аналитического контроля на промышленных предприятиях. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1991, 64.
52. *Дмитриенко С. Г., Косырева О. А., Паршина И. Н., Рунов В. К.* АС СССР 1673922. БИ 1991, № 32.
53. *Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А., Рунов В. К., Фролова Е. В.* АС СССР 1803837. БИ 1993, № 11.
54. *Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А., Косырева О. А., Рунов В. К., Фролова Е. В.* АС СССР 1803839. БИ 1993, № 11.
55. *Baumer W., Schmitt D.* (GER). Пат. Швейцарии 550403, 1974.
56. *Schmitt D., Baumer W., Stein A.* (BRD). Пат. ФРГ 2162122, 1980.
57. *Schmitt D., Stein A., Baumer W.* (BRD). Пат. ФРГ 2038651, 1979.

58. *Farag A. B., Hassouna M. E., Abdol-Rahman M. H.* // Bull. Soc. Chim. Belg., 1987, **96**, № 2, 147.
59. *Zabel L.* (DDR). Пат. ГДР 238451, 1986.
60. *Панталер Р. П., Егорова Л. А., Авраменко Л. И., Бланк А. Б.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 9, 997.
61. *Кравченко М. С., Юрченко Л. Н., Аксенова М. С., Островская В. М.* // Журн. аналит. химии, 1987, **42**, № 2, 263.
62. *Макашова Н. М., Моросанова Е. И., Кухто А. А., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, № 11, 1210.
63. *Островская В. М.* // Журн. аналит. химии, 1977, **32**, № 9, 1820.
64. *Siepak J., Witkowski H.* // Chem. anal., 1986, **31**, № 4, 669.
65. *Katsuyama H.* (Jap). Пат. США 5186894, 1993.
66. *Siepak J., Witkowski H.* // Chem. anal., 1987, **32**, № 4, 1035.
67. *Островская В. М., Аксенова М. С., Медведева Р. Л.* // Журн. аналит. химии, 1987, **42**, № 12, 2197.
68. *Панталер Р. П., Тимченко А. К., Авраменко Л. И., Бланк А. Б.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, № 4, 384.
69. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1999, **54**, № 9, 991.
70. *Morosanova E. I., Kuzmin N. M., Zolotov Yu. A.* // Fr. J. Anal. Chem., 1997, **357**, № 7, 853.
71. *Дмитриенко С. Г., Рунов В. К.* АС. СССР 173224. БИ 1992, № 7.
72. *Дмитриенко С. Г., Косырева О. А., Паршина И. Н., Рунов В. К.* АС СССР 17373170. БИ 1992, № 20.
73. *Назаренко В. А., Антонович В. П.* Триоксифлуороны. М.: Наука, 1973. 182 с.
74. *Чернова Р. К., Штыков С. Н., Аграновская Л. А., Бубело В. Д.* АС СССР 1555667. БИ 1989, № 5.
75. *Schmitt D., Baumer W., Stein A.* (GER). Пат. США 3843325, 1974.
76. *Schmitt D., Baumer W., Stein A.* (BRD). Пат. ФРГ 2162122, 1980.
77. *Abbas M. R., El-Assy N. B., Abdel-Moniem S.* // Anal. Lett, 1989, **22**, № 11–12, 2575.
78. *Шеховцова Т. Н., Чернецкая С. В., Белкова Н. В., Долманова И. Д.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, № 5, 538.
79. *Shekhovtsova T. N., Muginova S. V., Bagirova N. A.* // Anal. Chim. Acta, 1997, **344**, 145.
80. *Кравченко М. С., Фумарова М. Ш.* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, № 12, 1288.
81. *Гудзенко Л. В., Панталер Р. П., Авраменко Л. И., Бланк А. Б.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 9, 993.
82. *Виноградов А. П.* Аналитические методы геохимических исследований материалов: Тез. докл. 4-й Геохим. конф. Л., 1970, 80.
83. *Beklemishev M. K., Stoyan T. A., Dolmanova I. F.* // Aanlyst, 1997, **122**, 1161.
84. *Jaunakais J., Jaunakais J. K.* (USA). Пат. США 5106581, 1992.
85. *Gleisberg J.* Ger. Pat. 2720073, 1978.
86. *Baumer W., Schmitt D., Stein A.* Ger. Pat. 2043600, 1972.
87. *Stec H., Ciba G.* Pol. Pat. 101167, 1979.

88. *Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А., Косырева О. А., Рунов В. К., Фролова Е. В.* АС СССР 1803838. БИ 1993, № 11.
89. *Иванов В. М., Сабри Массуд* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1994, **35**, № 4, 350.
90. *Иванов В. М., Морозко С. А., Сабри Массуд* // Журн. аналит. химии, 1995, **50**, № 12, 1280.
91. *Морозко С. А., Иванов В. М., Сабри Массуд* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 1996, **37**, № 3, 257.
92. *Ostrovskaya V. M.* // Fresenius J. Anal. Chem., 1998, **361**, 303.
93. *Островская В. М.* // Высокочистые вещества, 1988, № 6, 196.
94. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 1998, **53**, № 8, 868.
95. *Orley C.* Пат. Франции 1603510, 1972.
96. *Figg J. M.* // Concrete, 1975, № 9, 38.
97. *Headley V. E.* // Feedstuffs, 1967, 60.
98. *Headrick T. I., Schanderl S. H.* // Journal of Dairy Science, 1966, **49**, № 1, 114.
99. *Sloan J. M., Beevers G., Baxter F. E.* // Clinical Chem., 1984, **30**, № 10, 1705.
100. *Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А., Косырева О. А., Рунов В. К., Фролова Е. С.* АС СССР 1803839. БИ 1993, № 11.
101. *Уильямс У. Дж.* Определение анионов. М.: Химия, 1982. 622 с.
102. *Marchenko D., Velikorodny A., Reznikova E., Morosanova E., Kuzmin N., Zolotov Yu.* // Intern. Congress on Anal. Chem. Moscow, 1997, **2**, K-15.
103. *Островская В. М.* Пат. РФ 2009486. БИ 1994, № 5.
104. *Амелин В. Г., Колодкин И. С.* // Журн. аналит. химии, 2001, **56**, № 2, 206.
105. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 1994, **49**, № 3, 266.
106. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* Пат. РФ 2038579. БИ 1995, № 18.
107. *Jungreis E.* // Microchem. J., 1985, **32**, № 2, 143.
108. *Амелин В. Г.* Пат. РФ 1775667. БИ 1992, № 42.
109. *Дмитриенко С. Г., Свиридова О. А., Белоусова С. Б., Пяткова Л. Н., Золотов Ю. А.* // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов, 2000, **66**, № 2, 10.
110. *Marchenko D., Velikorodny A., Reznikova E., Morosanova E., Kuzmin N., Zolotov Yu.* // Intern. Congr. on Anal. Chem. Moscow, 1997, **2**, K-16.
111. *Bader H., Sturzenegger V., Hoigne J.* // Water Res., 1988, **22**, № 9, 1109.
112. *Tokuwame Masako, Takayanagi Miyuki, Yashiro Tamotsu.* // Chem. and Pharm. Bull., 1989, **37**, № 1, 202.
113. *Hasegawa N., Sugawara E., Kashiwagi T.* // Бунсэки кагаку (Jap. Anal.), 1981, **30**, № 7, 470.
114. *Еремина И. Д., Шпигун Л. К., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1989, **44**, № 2, 341.
115. *Yuhki H., Fujiwara K., Onishi H., Arai F.* US pat. 4956146, 1991.
116. Merck Schnelltest Handbuch. Darmstadt: E. Merck, 1986. 288 pp.
117. *Амелин В. Г., Колодкин И. С., Иринина Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, № 4, 419.

Глава 7

Анализ воды и почвы на органические компоненты

7.1. Обобщенные показатели

Большое разнообразие органических соединений в водах и почвах не дает возможности обычными методами определить каждое из них отдельно. Поэтому чаще оценивают общее содержание таких соединений.

7.1.1. Химическое потребление кислорода

Химическим потреблением кислорода (ХПК) называют количество кислорода (или окислителя в расчете на кислород) в мг/л, необходимое для полного окисления содержащихся в пробе воды органических веществ, при котором углерод, водород, сера, фосфор и другие элементы (кроме азота), если они присутствуют в органическом веществе, окисляются до CO_2, H_2O, P_2O_5, SO_3, а азот превращается в аммонийную соль. Определение ХПК обычно основано на окислении органических веществ дихроматом калия в кислой среде:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

и последующей оценке интенсивности окраски визуально или с помощью микрофотометра. Для ХПК 40–300 мг/л определения проводят по окраске $K_2Cr_2O_7$, для ХПК 1500–15000 мг/л по окраске хрома (III).

В присутствии катализатора — сульфата серебра — окисление органических веществ ускоряется и охватывает практически все органические вещества. Не окисляются пиридин и его гомологи, пиррол, пирролидин, пролин, никотиновая кислота и некоторые другие азотсодержащие гетероциклические соединения, бензол, толуол и другие ароматические углеводороды, парафин, нафталин. Если анализируемая проба содержит неорганические восстановители, то количество их, определяемое отдельно, должно быть вычтено (в пересчете на кислород) из результата определения ХПК. Мешающее влияние хлоридов (окисляющихся в процессе определения до элементного хлора) устраняют маскированием их сульфатом ртути (II).

Во всех предлагаемых наборах для определения ХПК в комплект входит устройство для нагревания реакционной смеси (148–150° C, 2 ч).

Таблица 7.1

Тест-системы для определения ХПК

Система	Диапазоны определяемых содержаний, мг/л	Литература
Process. Eng. (Austral.)	5–150 20–400 50–2000	1
CHEMetrics	10–150 30–1500 300–15000	1
HACH Co.	2–40 10–150 100–1500 1000–15000	3
NANOCOLOR®	2–40 15–160 15–300 100–1500 1000–15000	4

Предлагаемые наборы для определения ХПК в основном используют для анализа сточных вод, так как чувствительность их невысока. В табл. 7.1 приведены диапазоны определяемых содержаний ХПК.

7.1.2. Биохимическое потребление кислорода

Биохимическим потреблением кислорода (БПК) называют количество кислорода в миллиграммах, требуемое для окисления находящихся в 1 л воды органических веществ в аэробных условиях в результате происходящих в воде биологических процессов. БПК не включает расхода кислорода на нитрификацию. Определение БПК проводят по разности между содержанием кислорода до и после инкубации при стандартных условиях. Стандартной признана продолжительность инкубации, равная 5 суткам, при 20° С, без доступа воздуха и света ($БПК_5$).

В системе NANOCOLOR®BOD$_5$ (Macherey-Nagel) содержание кислорода определяют методом Винклера (VISOCOLOR®Oxygen). Диапазон определяемых содержаний 2–300 мг/л O_2. Для предотвращения нитрификации в анализируемый раствор вводят N-аллилтиомочевину.

Предложен способ определения кислорода при определении $БПК_5$ в диапазоне 2–1400 мг/л O_2 (Dr. Bruno Lange GmbH). Содержание кислорода определяют фотометрически по красной окраске щелочного раствора производного пирокатехина в присутствии железа (II).

7.1.3. Общий органический углерод

Определение ХПК, $БПК_5$ дополняют определением органического углерода. В этом определении углерод, связанный в органических соединениях, также окисляют в условиях, при которых окисление проходит особенно интенсивно. Определение органического углерода используют главным образом при проведении работ балансового характера (например, при определении прироста или убыли органической массы, взаимоотношения биогенных элементов и т. п.).

Определение общего органического углерода основано на сжигании органических веществ окисляющей смесью при каталитическом действии соли серебра с образованием диоксида углерода, который затем поглощают гидроксидом натрия и измеряют на микрофотометре интенсивность окраски индикатора. Фирмой Dr. Bruno Lange GmbH предложен тест-набор для определения общего, органического и неорганического углерода. Набор состоит из двух стеклянных флаконов, имеющих общую пробку и разделенных мембраной. В один из флаконов помещают окисляющую смесь и анализируемую пробу, во втором находится поглощающий раствор с индикатором. Выделяющийся CO_2 проходит через мембрану и изменяет окраску индикатора. Диапазон определяемых содержаний 2–65 мг/л, 60–735 мг/л (органический углерод), 12–75 мг/л, 75–750 мг/л (общий углерод) и 10–73 мг/л, 15–150 мг/л (неорганический углерод).

Фирмой Hach Co. предложен колориметрический тест для определения общего органического углерода в питьевой и сточной воде [3].

7.1.4. Общий азот

Общий азот представляет собой сумму азота нитратов, нитритов, аммиака и органического азота. Содержание азота определяют после перевода всех соединений в аммиак или нитраты. Результаты выражают в мг/л N.

В системе Nan Ox®N (Macherey-Nagel) для окисления соединений азота до нитратов к 5 мл анализируемой пробы добавляют пероксодисульфат калия и окисление проводят в микроволновой печи или нагревательном блоке 1 ч при 100° С или 30 мин при 120° С. Затем определяют нитраты с использованием системы NANOCOLOR®Nitrate [4]. Диапазоны определяемых содержаний азота 0,5–220, 0,3–22,0 и 4–60 мг/л.

7.1.5. Адсорбируемые органические галогены

Возросшее применение в промышленности, торговле, сельском хозяйстве и быту галогенсодержащих органических соединений привело к появлению их значительных количеств в объектах окружающей среды, в том числе в сточных, поверхностных и подземных водах. Во многих случаях галогенсодержащие органические соединения являются опасными веществами.

Суммарное содержание всех органических галогенов в воде может быть выражено через показатель, называемый «адсорбируемые органические галогены» (АОГ), определение которого включает адсорбцию этих веществ на активном угле или других адсорбентах.

Органические вещества, содержащиеся в воде, адсорбируют на адсорбенте Nanosorb, и после окислительного разложения в нагревательном блоке при 120° C или в микроволновой печи проводят фотометрическое определение образующихся хлоридов (NANOCOLOR®AOX 3, Macherey-Nagel). Диапазон определяемых содержаний 0,01–3 мг/л адсорбируемых органических галогенов [4].

Фирмой Dr. Bruno Lange GmbH предложены специальные углеродные диски (Carbodisk) для адсорбции галогенсодержащих органических соединений.

7.2. Углеводороды нефтяного происхождения

Фирмой HNU Systems Inc. выпускаются тест-наборы для определения сырой нефти, горючего топлива, отработанного масла в почве и воде. Метод основан на алкилировании по Фриделю—Крафтсу ароматических углеводородов, находящихся в нефтепродуктах, алкилгалогенидами с образованием окрашенных продуктов:

$$C_6H_6 + RCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5R + HCl$$

В качестве катализатора реакции используют безводный хлорид алюминия [5, 6].

Для анализа почвы 5 г пробы помещают в бокс, добавляют 10 мл органического растворителя из ампулы, перемешивают в течение 3 мин, экстракт помещают в пробирку и добавляют из ампулы галоидный алкил с катализатором. После перемешивания в течение 3 мин сравнивают интенсивность окраски с цветной шкалой стандартов. При анализе воды экстракцию проводят из 500 мл пробы.

В зависимости от определяемого компонента появляются следующие окраски экстракта:

- бензол — от желтого до оранжевого;
- толуол, этилбензол, ксилол — от желто-оранжевого до ярко-оранжевого;
- бензин — от бежевого до красно-коричневого;
- дизельное топливо — от бежевого до зеленого.

Цветные шкалы составлены для почвы в диапазонах 1–10–50–100–200–500–1000 мг/кг, для воды 0,1–1–5–10–20–50–100 мг/л.

Тест-набор RemediAid™Total Petroleum Hydrocarbon для определения общего содержания нефтепродуктов (AZUR Environmental, Ltd.) предназначен для быстрого и простого полевого определения нефтяных углеводородов в почве. В основе методики лежит реакция Фриделя—Крафтса с одним принципиальным отличием — измеряется окраска промежуточного соединения, которое образуется в растворителе [2].

Перед измерениями образец почвы переносят в реакционную пробирку, в которой содержатся безводный сульфат натрия и окрашивающий реагент. Затем в пробирку добавляют 20 мл дихлорметана, который экстрагирует нефтяные углеводороды из почвы. Далее в ампулу с хлоридом алюминия, запаянную под вакуумом, засасывается определенный объем растворителя, содержащего углеводороды. Мешающее влияние полярных органических веществ устраняется при помощи колонки с силикагелем, установленной на конце ампулы. Углеводороды, содержащиеся в растворителе, реагируют с хлоридом алюминия, при этом образуется растворимый окрашенный продукт, содержание которого пропорционально количеству нефтяных углеводородов в образце. Оптическую плотность раствора измеряют при помощи портативного колориметра на светодиодах с питанием от аккумулятора. Результат пересчитывают на единицы мг/кг.

Предложены иммуноферментные тест-методы определения бензола, толуола, этилбензола и ксилола (BTEX) в почве: (D TECH®BTEX, E. Merck; OHMICRON's RaPID Assay, Supelco (USA) [7]).

Диапазон определяемых содержаний BTEX с использованием системы D TECH® BTEX 0,6–10 мг/л для воды и 2,5–35 мг/кг для почвы. Для экстракции используют изопропанол, малый объем которого затем растворяют в буферном растворе и проводят иммуноферментную реакцию. Используют как визуальную оценку интенсивности окраски, так и с помощью микрофотометра (DTECHTOR). В табл. 7.2 приведены нижние границы определяемых содержаний ароматических углеводородов с использованием системы D TECH®.

В систему OHMICRON входят: набор для отбора почвы, набор для проведения экстракции, магнитная подставка, набор реагентов и анализатор OHMICHRON (лабораторный настольный прибор с микропроцессорным управлением, работающий при одной длине волны). В системе используется ковалентное связывание антител с магнитными частицами. На первой стадии протекает иммунохимическая реакция между магнитными частицами со связанным антителом и веществом, являющимся антигеном. На второй стадии происходит отделение магнитных частиц с веществом при помощи магнитного поля. Все частицы вытягиваются и удерживаются на стенках пробирки, в то время как избыток реагентов осаждается. Частицы промывают дважды. Последний этап — развитие

Таблица 7.2

Нижние границы определяемых содержаний (НГОС) ароматических углеводородов

Вещество	НГОС, мг/л	Вещество	НГОС, мг/л
BTEX	0,6	Этилбензол	0,6
Толуол	0,6	*о*-Ксилол	0,6
м-Ксилол	1,4	*п*-Ксилол	1,3
Бензол	1,2	Бенз [а]пирен	6
Хлорбензол	1,2	1,2-Дихлорбензол	5
Нафталин	11	*о*-Крезол	5
4-Этилтолуол	5	Нитробензол	5

окраски. Добавляют окрашивающий реагент. После короткого инкубационного периода образование окраски прекращается, после чего концентрацию вещества определяют при помощи анализатора OHMICRON. При помощи этого анализатора можно измерить оптические плотности образцов и веществ сравнения, выполнить математические расчеты и вывести данные по оптической плотности и концентрации образцов со статистической обработкой. Данные, полученные при помощи иммунохимических методов, обрабатываются программой STATISTICA for Windows.

Фирмами DEXSIL Co., Millipore предложены тест-наборы для определения углеводородов нефти в почвах (PetroFlag™, EnviroGard™ Petroleum). Определение включает отбор пробы почвы, экстракцию углеводородов органическими растворителями, фильтрование через фильтрующий материал и измерение оптической плотности на миниспектрофотометре. Диапазон определяемых содержаний 3–100 мг/кг (EnviroGard™), 10–100 мг/кг (PetroFlag™).

Конструкторским бюро общего машиностроения (Москва, Россия) предложено устройство для экспресс-контроля содержания нефтепродуктов в сточных, природных и питьевых водах («Лилия-1»). Устройство состоит из пробоотборного устройства, насоса, первичного преобразователя, включающего поглотительный патрон, ампульный патрон и индикаторную трубку, измерительной камеры со шкалой. Анализируемую пробу воды пропускают через поглотительный патрон, являющийся адсорбентом содержащихся в воде нефтепродуктов, после этого через поглотительный патрон и индикаторную трубку пропускают растворитель. Индикаторная трубка заполнена специальным химическим составом, реагирующим на содержание нефтепродуктов. После пропускания раствора через индикаторную трубку по шкале измерительной камеры определяют длину окрашенного слоя. Длина окрашенного слоя наполнителя

индикаторной трубки пропорциональна концентрации нефтепродуктов. Концентрацию нефтепродуктов в воде определяют по таблице с учетом длины окрашенного слоя индикаторной трубки и объема пробы воды в диапазоне 0,05–50 мг/л. Объем отбираемой пробы воды для анализа 5; 50 или 350 мл.

7.3. Полициклические ароматические углеводороды

Для определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) предложены системы D TECH® PAH (E. Merck), OHMICRON's RAPID Assay (Supelco, USA).

Методы основаны на принципах иммунологического анализа. Полиароматические углеводороды реагируют с антителом, специфически связанным с частицами латекса (D TECH) или магнитными частицами (OHMICRON), конкурируя с меченным ферментом антигеном (конкурентный иммуноферментный анализ). После добавления цветного реагента возникает синее окрашивание. Концентрацию ПАУ можно оценить полуколичественно при помощи прибора-измерителя DTECHTOR (D TECH) или OHMICRON. Чем больше интенсивность синей окраски, тем ниже концентрация ПАУ в образце. Методики разработаны таким образом, чтобы другие вещества по возможности не мешали определению.

Диапазон определяемых содержаний ПАУ 8–250 мкг/л для воды и 0,6–25 мг/л для почвы (D TECH®). Нижние границы определяемых

Таблица 7.3

Нижние границы определяемых содержаний (НГОС) ПАУ для системы D TECH®

Соединение	НГОС, мкг/л
Нафталин	1766
Аценафтилен	311
Аценафтол	311
Флуорен	106
Фенантрен	421
Антрацен	10
Флуорантен	5
Пирен	10
Бензо(а)антрацен	42
Хризен	8
Бензо(б)флуорантен	53
Бензо(а)пирен	10
Дибензо(a, h)антрацен	1060
Бензо(g, h, i)перилен	42
Индено(1,2,3-cd)пирен	8

содержаний (НГОС) различных ПАУ приведены в табл. 7.3 для системы D TECH®.

Определению не мешают бензол, этилбензол, толуол, ксилол, пентахлорфенол, смесь полихлорированных дифенилов Арохлор 1254.

7.4. Хлорорганические соединения

Фирма HNU-Henby (США) разработала Environmental Test Kits (наборы для тест-анализа объектов окружающей среды) для обнаружения и определения галогенсодержащих растворителей в водах и почвах. Метод отличается простотой и экспрессностью. Анализ занимает не более 10 мин. Чувствительность анализа от 0,5 млрд$^{-1}$ до 100 млн$^{-1}$ в зависимости от соединений, присутствующих в образце.

Система QuickTest® на летучие органические галогенсодержащие соединения в водах (Envirol Inc., USA) разработана для определения трихлорэтилена, перхлорэтилена, тригалогенметанов и тетрахлорида углерода. Процедура анализа включает экстракцию, удаление экстракта и количественный анализ образца. При экстракции используется тефлоновая лента для отделения экстрагента от воды и минимизации летучести аналита. Далее тефлоновую ленту удаляют и экстрагент с определяемым веществом удаляют с ленты при помощи шприца. Экстракт перемешивают с реагентом и подвергают воздействию ультрафиолетового излучения в Envirometer™. Концентрация аналита в млрд$^{-1}$ выводится на дисплей Envirometer. Диапазон определяемых содержаний 5–2000 млрд$^{-1}$. Определению не мешают более 2000 млрд$^{-1}$ бензола, метанола, толуола, щавелевой кислоты, глиоксалевой кислоты, трихлорацетата натрия, дихлорацетата натрия, более 200 млрд$^{-1}$ 2,2,2-трихлорэтанола, винилхлорида и 20 млрд$^{-1}$ пентахлорфенола.

Метод Dräger-Liquid-Extraction (DLE) зарекомендовал себя как легкий экспрессный тест для обнаружения легколетучих загрязнителей (подобных, скажем, перхлорэтилену и трихлорэтилену) в воде. Измерительная система состоит их специальной калиброванной посуды для промывания газов, соответствующих пробирок Dräger и насоса для детектирования газов. Пробирки Dräger разработаны и откалиброваны для анализа воздуха. Таким образом, прямой количественный анализ воды, например при засасывании образца, невозможен. При использовании этой системы для обнаружения вредных веществ в воде загрязнитель следует перевести из жидкого в газообразное состояние.

Для определения хлорорганических соединений в сточной воде в диапазоне 200–4000 мг/л фирма DEXSIL Co. предложила колориметрический тест HYDROCHLOR-Q®. Определению не мешают неорганические соединения хлора.

7.5. Полихлорированные дифенилы

Предложены два типа тест-наборов для определения полихлорированных дифенилов (ПХД) в воде и почве. Принцип определения ПХД в наборе первого типа основан на визуальной или с помощью микрофотометра оценке интенсивности окраски соединения, образующегося при алкилировании ПХД галоидным алкилом по реакции Фриделя—Крафтса (см. раздел 7.2). Это, прежде всего, наборы фирм HNU Systems Inc., DEXSIL Co. (CHLOR-N-SOIL®) [5, 6, 8]. Нижние границы определяемых содержаний ПВХ 0,5 мг/л для почвы и 0,05 мг/л для воды. В присутствии ПХД цвет экстракта изменяется от нежно-розового до кораллового.

В наборе второго типа использованы иммуноферментные реакции: наборы OHMICRON RAPID Assay (Supelco, USA), D TECH® PCB (E. Merck), Dräger EnviCheck PCB (Dräger, FRG) [9].

Диапазоны определяемых содержаний ПХД в почве для системы D TECH PCB® составляют 0,5–25 мг/л при использовании микрофотометра TECHTOR и 1,0–25 мг/л при использовании цветной шкалы. Пределы обнаружения приведены в табл. 7.4.

Концентрацию ПХД в различных почвах определяют при помощи тест-набора Dräger EnviCheck PCB по следующей методике: образец почвы (10 г) взвешивают в экстракционном сосуде и добавляют 20 мл метанола. Сосуд с пятью бусинками из нержавеющей стали энергично встряхивают в течение 1 мин для проведения экстракции. После отстаивания в течение 1 мин верхний слой фильтруют через шприц с пластиковым фильтром для удаления частиц почвы. 60 мкл образца разбавляют в 540 мкл метанола для получения разбавления 1 : 10, 60 мкл этой смеси разбавляют 540 мкл метанола. Перед проведением иммуноанализа 30 мкл стандартного раствора помещают в буфер. Тест проводят как прямой конкурентный ферментный иммуноанализ в пробирках, покрытых ПХД специфическими антителами. Стандартные растворы ПХД и образцы инкубируют в разных тест-пробирках, покрытых антителами, в течение 10 мин. Затем добавляют 3 капли раствора фермента-метки. После 5 мин

Таблица 7.4

Пределы обнаружения ПХД в почвах (мг/кг) в наборах D TECH® и Dräger EnviCheck PCB

Смесь ПХД	D TECH® PCB	Dräger EnviCheck PCB
1016	5,7	4,0
1232	9,0	4,0
1242	1,5	2,0
1248	0,8	1,0
1254	0,5	0,4
1360	0,5	0,4

для удаления несвязанного реагента проводят промывание. Для реакции субстрат–хромоген 5 капель раствора H_2O_2 и такое же количество тетраметилбензидина инкубируют в течение 2,5 мин. Реакция прекращается при добавлении 5 капель H_2SO_4, интенсивность окраски измеряют при 450 нм. Интенсивность возникающей желтой окраски обратно пропорциональна содержанию ПХД в почве. Определение неизвестной концентрации ПХД в почве осуществляется посредством сравнения величин поглощения стандартов и образцов. Стандарт соответствует концентрации ПХД 1 мг/кг почвы. Каждый образец измеряют в разбавлениях 1 : 1 и 1 : 10 и сравнивают с поглощением стандарта. Образцы классифицируют по следующим диапазонам концентраций:

- менее 1 мг/кг почвы;
- между 1 и 10 мг/кг почвы;
- более 10 мг/кг почвы.

Образец с поглощением меньшим, чем у стандарта, является положительным. Положительное разбавление 1 : 1 означает, что концентрация ПХД по меньшей мере составляет 1 мг/кг почвы, в то время как положительное разбавление 1 : 10 означает, что содержание ПХД по меньшей мере 10 мг/кг. Если поглощение образца меньше, чем поглощение стандарта, концентрация ПХД меньше 1 мг/кг. Двенадцать тест-наборов предназначены для оценки иммунохимических тестов EnviCheck PCB. Каждый набор включает 4 единичных теста для определения концентрации ПХД в почвах. Согласно информации производителя, существует взаимное влияние реагентов для некоторых смесей ПХД.

Определению не мешают до 1000 мг/кг 1-, 2-, 9-хлорантраценов, 9,10-, 1,2-, 1,3-, 1,4-дихлорантраценов, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5-трихлорантраценов, 1,2,4,5-тетрахлорантрацена, пентахлорфенола, ДДТ, 2,4-дихлорфенилбензолсульфоната.

7.6. Различные пестициды

Для определения фосфорорганических пестицидов используют ферментные тест-методы. Индикаторные полоски содержат фермент холинэстеразу, субстрат ацетилхолин и кислотно-основной индикатор, скорость каталитического гидролиза которого подавляется в присутствии фосфорорганических веществ:

$$(CH_3)_3NCH_2CH_2OCOCH_3 + H_2O \xrightarrow{\text{холинэстераза}} (CH_3)_3NCH_2CH_2OH + CH_3COOH.$$

В присутствии фосфорорганических веществ происходит уменьшение скорости ферментативной реакции, приводящее к уменьшению количества выделившейся при этом кислоты и изменению цвета индикатора.

Предложен колориметрический тест-метод определения метил- и диметилкарбаминатов, эфиров фосфорорганических кислот в качестве как

суммарного параметра, основанного на ингибировании фермента ацетилхолинэстеразы (NANOCOLOR® Pesticides 35, Macherey-Nagel). Результаты представляются в мкг/л параоксонетильных эквивалентов (POE). Диапазон определяемых содержаний 0,5–35 мкг/л POE [4].

Предложен способ изготовления индикаторной бумаги для определения фосфорорганических пестицидов, включающий пропитку бумаги борно-щелочным буферным раствором с pH 9,5–10, ферментом эстераза-1 с концентрацией 0,3–0,4 Е/мл. Для иммобилизации используют 0,008–0,012 %-ный раствор формальдегида, а для стабилизации 0,48–0,52 % желатина [10].

Очень чувствительный тест на фосфорорганические пестициды можно осуществить при помощи двух индикаторных полос. Анализ основан на ингибировании холинэстеразы фосфорорганическими соединениями [11–13]. Одна индикаторная полоска (А) импрегнирована холинэстеразой. Фермент метаболизирует 1-нафтилацетат, присутствующий во второй полоске (Б), до нафтола. Последний сочетается с Прочным Синим В по реакции диазосочетания, образуя ярко-красное соединение. Метилпаратион и другие фосфорорганические соединения ингибируют эту реакцию, при этом на индикаторной полоске возникает белое пятно.

Для анализа с использованием микрокапиллярной пипетки поместите на индикаторную полосу А одну каплю анализируемого раствора и высушите пятно в потоке воздуха. Поместите полосу горизонтально на чистую стеклянную пластину и увлажните дистиллированной водой. Подогрейте пластину до 40° С в течение 2 мин. Поместите часть индикаторной полосы Б площадью 2–5 см² на другую часть стеклянной пластины, увлажните ее и поместите полосу А под полосу Б между двумя пластинами. В присутствии фосфорорганических соединений возникнет белое пятно. Предел обнаружения (мкг) составляет 0,1 для метилпараоксона и ометоата, 0,5 для фенитрооксона [14].

Новый специфический капельный тест для обнаружения малатиона в воде основан на встряхивании образца со 100 мг активного угля в течение 2–3 мин. Уголь затем отделяют центрифугированием и встряхивают с 2 мл этанола, содержащими 1–2 мг KOH. Добавляют уксусную кислоту (6–7 капель), смесь нагревают 5 мин при 135° С. В присутствии малатиона развивается красное окрашивание. Предел обнаружения составляет 1 мг/л [15].

Капиллярный тест для обнаружения следовых количеств фосфорорганических инсектицидов в воде и почвах проводят после разложения образца при нагревании в водном растворе 0,25 %-ного NH_4Cl в присутствии цинковой пыли. Выделяемый пар собирают в капиллярную трубку, закрытую пробкой из ваты, импрегнированной равными объемами 10 %-ного диметиламинобензальдегида и 20 %-ной трихлоруксусной кислоты (оба в бензоле). Растворитель удаляют высушиванием в горячем воздухе.

8 Зак. 35

В присутствии аналита возникает окрашивание пробки. Метод применим жля обнаружения (на уровне мкг), например, малатиона, формотиона, тиометона, дихлофоса, метилпаратиона, диметоата, фосфамидона в питьевой воде и почвах [16].

- Прямой тест-анализ на карбарил (1-нафтол-N-метилкарбаминат) в воде [17] основан на помещении образца на тест-бумагу, импрегнированную NaOH. Бумагу затем опускают в 0,1 %-ный раствор 2,6-дихлорхинолин-4-хлорамина в бензоле. В присутствии карбарила возникает фиолетово-синее окрашивание. Метод можно использовать для полуколичественного определения, контролируя объемы образца и реагента и сравнением со стандартами. Предел обнаружения 1 млн$^{-1}$. Метод применяли для анализа питьевой и речной воды.

Для определения пестицидов карбарила и манкоцеба в воде и почве в полевых условиях предложен тест, использующий в качестве индикаторов 8-гидроксихинолин (коричневая окраска), гексацианоферрат (фиолетовая), нитрит натрия и сульфаниловую кислоту (розовая) [18].

Для определения пестицидов в воде и почве предложены иммуноферментные наборы EnviroGard™ Test Kits (Supelco, Inc., USA), RaPID Assay® (Millipore, USA) [19–21]. Иммуноферментные наборы производят с использованием антител, очень селективно реагирующих на специфический антиген. Антитела образуются при воздействии на специлизированные клетки специфического определяемого антигена (аналита). Эти клетки затем продуцируют большие количества антител, специфичных для данного аналита. Когда антитело подвергается действию смеси аналитов, таких как пестициды или токсичные органические соединения в почве, пище или воде, только специфический аналит, индуцировавший образование антитела, распознается и связывается с антителом.

В наборе RaPID Assay® используются эти специфические антитела, нанесенные на твердую подложку (намагниченные частицы) для облегчения связывания аналита. Заметим, что комплекс антитело–антиген нельзя разрушить (за исключением крайне резких изменений в pH буфера и ионной силы), таким образом, можно считать постоянным подобное связывание. Для достижения максимальной чувствительности анализа система RaPID Assay® разработана в конкурентном варианте. Это означает, что аналит в образце и меченный ферментом аналитический конъюгат конкурируют за места связывания с антителом. Используют окрашивающий раствор для реакции с ферментным конъюгатом и образования окраски, которую можно измерить при помощи спеткрофотометра при 450 нм. Интенсивность окраски обратно пропорциональна количеству определяемого компонента в образце.

Системы RaPID Assay® предложены для определения алахлора, алдикарба, атразина, каптана, карбарила, карбофурана, хлорталонила, хлорпирофоса, цианазина, 2,4-Д, метомила, метолахлора, параквата, прометона, трихлорпиридинола, трихлопира. Системы EnviroGard Test Kits — для определения аметрина, атразина, цианазина, деэтилатразина, деизопропилатразина, прометона, прометрина, пропазина, симазина, симетрина, тербутилазина, тербутрина, триэтазина, 6-OH-атразина. Нижние границы определяемых содержаний в зависимости от определяемого пестицида изменяются от 0,01 до 0,3 млрд$^{-1}$.

Простой метод для определения гербицидов, ингибирующих процесс фотосинтеза, был предложен для практического применения в экологическом контроле. Этот метод сочетает тест-анализ, основанный на ингибировании активности thylakoid мембраны на microtiter пластинах с концентрированием образца на твердых картриджах. C_{18} картриджи обеспечивают приемлемую степень извлечения (> 85 %) атразина, симазина, цианазина в широком диапазоне концентраций. Предложенный метод позволяет обнаружить гербициды, ингибирующие процесс фотосинтеза, в концентрационном интервале $1\cdot10^{-10}$–$2\cdot10^{-5}$ М. Сравнены три методики иммобилизации thylakoid мембран на microtiter пластинах для улучшения устойчивости thylakoid мембран. Для иммобилизации thylakoid мембран наиболее перспективной является методика с использованием поливинилового спирта со стирилпиридиниевыми группами. Простая подготовка тест-наборов позволяет рассматривать их как практическое средство для определения следовых количеств гербицидов, ингибирующих процесс фотосинтеза, в питьевой воде [22].

7.7. Другие органические вещества

7.7.1. Фенолы

В тест-анализе фенол и его производные преимущественно определяют по образованию азокрасителя. Наиболее распространенным является следующий способ: первая стадия — диазотирование первичного ароматического амина нитритом натрия в кислой среде, приводящее к образованию соли диазония:

$$ArNH_2 + NaNO_2 + 2HCl \longrightarrow [Ar\overset{+}{N}{\equiv}N]Cl^- + NaCl + 2H_2O,$$

вторая стадия — сочетание соли диазония с фенолами в щелочной среде, приводящее к образованию азосоединения:

$$[Ar\overset{+}{N}{\equiv}N]Cl^- + C_6H_5{-}OH \longrightarrow ArN{=}N{-}C_6H_4{-}OH + HCl$$

Если пара-положение занято, то образуется *о*-азосоединение:

Азосочетание с оксисоединениями, наиболее активными в форме фенолят-анионов, проводят почти всегда при pH 8–11. Соли диазония

$$[ArN^{+}{\equiv}N]Cl^{-} + X{-}C_6H_4{-}OH \longrightarrow ArN{=}N{-}C_6H_3(OH)(X) + HCl$$

в водном растворе неустойчивы и постепенно разлагаются на фенолы и азот, поэтому основная сложность создания тест-методов для определения фенолов и аминов как раз и заключается в получении стабильных диазосоединений.

В качестве стабильного при хранении реагента для определения фенола предложена комплексная соль тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония (НФД) [23]:

$$O_2N{-}C_6H_4{-}NH_2 + BF_4^- \longrightarrow [O_2N{-}C_6H_4{-}N{\equiv}N]\,BF_4^-$$

Для определения фенола к 1 мл анализируемой жидкости добавляли 1 квадратик (1 × 1 см) фильтровальной бумаги, пропитанной НФД, и 1 квадратик бумаги, пропитанной смесью карбоната натрия и хлорида цетилпиридиния (ЦП).

В присутствии ЦП происходит углубление окраски, связанное с образованием ионного ассоциата по диссоциированной оксигруппе:

$$O_2N{-}C_6H_4{-}N^{+}{\equiv}N + C_6H_5{-}OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow O_2N{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}OH \xrightarrow{Na_2CO_3}$$

$$\xrightarrow{ЦП^{+}} O_2N{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}O^{-}ЦП^{+}$$

Определению фенола не мешают 50-кратные количества анилина. Не мешают определению 2,4,6-замещенные фенола, 2,4-замещенные 1-нафтола и 1-замещенные 2-нафтола. Диапазоны определяемых содержаний для фенола: 0,05–0,1–0,3–0,5–1–3–5 мг/л. Разработанные тесты были применены для определения фенола в сточных водах.

В системе NANOCOLOR®Phenol (Macherey-Nagel) в качестве диазосоставляющей использован 4-нитроанилин. Диапазон определяемых содержаний фенола 0,01–7,0 мг/л.

Для качественной и полуколичественной оценки содержания фенола в природных водах предложены таблетки на основе пенополиуретана [24, 25]. Метод определения основан на адсорбции окрашенных в красно-лиловый цвет ассоциатов 4-нитрофенилазопроизводных фенолов с катионом цетилтриметиламмония таблеткой пенополиуретана. О наличии фенолов судят по изменению окраски таблетки пенополиуретана из желтой в красно-лиловую; содержание фенолов определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной шкалой. Определению фенолов не мешают 1000-кратные количества щелочных и щелочноземельных металлов, Cu(II), Pb(II), Fe(III), Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, CH_3COO^-, тартрат и цитрат-ионов, 800-кратные — Co(II), 500-кратные — Ni(II), Cr(III, VI), 300-кратные — S^{2-}, 200-кратные — Al(III), 100-кратные — Mn(II), гуминовых кислот и сульфокислот, 10-кратные Hg(II), стехиометрические количества 1- и 2-нафтола, 2- и 3-крезола и 3-кратные количества 4-крезола. Можно определять содержание фенолов в пересчете на фенол в диапазоне от 0,1 до 0,8 мг/л.

Наиболее часто в тест-методах в качестве реагента используют 4-аминоантипирин (Macherey-Nagel, Hach Co., CHEMetrics). Фенол и его гомологи с 4-аминоантипирином образуют окрашенные соединения в присутствии гексацианоферрата (III) при pH 10:

$$\text{4-аминоантипирин } (CH_3{-}C{=}C{-}NH_2;\ CH_3{-}N,\ C{=}O;\ N{-}C_6H_5) + C_6H_5{-}OH \xrightarrow{K_3[Fe(CN)_6]} CH_3{-}C{=}C{-}N{=}C_6H_4{=}O\ (CH_3{-}N,\ C{=}O;\ N{-}C_6H_5)$$

Практически не реагируют с 4-аминоантипирином *п*-крезол и те пара-замещенные фенолы, в которых замещающими группами являются алкил-, арил-, нитро-, бензоил-, нитрозо- и альдегидные группы. Диапазон определяемых содержаний для систем NANOCOLOR®Phenol, Hach Co., CHEMetrics составляет 0,1–5,0 мг/л фенола [2–4].

Для определения фенолов в природных и сточных водах и технологических растворах предложены индикаторные трубки [26]. Возможно получение окрашенного соединения в трубке, индикаторный порошок — гидрофобизированный силикагель, нековалентно модифицированный 4-аминоантипирином. При пропускании 1 мл анализируемого раствора через трубку диапазон определяемых содержаний составляет 0,01–0,1 мг/л.

7.7.2. 1-Нафтол

Разработано тест-средство для качественной и полуколичественной оценки содержания 1-нафтола в природных водах [27]. Метод осно-

ван на сорбции окрашенного в синий цвет 4-нитрофенилазосоединения 1-нафтола таблеткой пенополиуретана. О наличии 1-нафтола судят по изменению окраски пенополиуретана из белой в синюю; содержание 1-нафтола определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной цветовой шкалой. Определению 1-нафтола не мешают 3500-кратные количества $H_2PO_4^-$, 2000-кратные Ca, Mg, Co(II), 1000-кратные Li, Na, K, Ba, Fe(III), Ni, Cd, Cu(II), Cr(VI), F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CH_3COO^-, цитрата, тартрата, 500-кратные Zn, NH_4^+, анилина, Al (в присутствии 0,01 М $H_2PO_4^-$), 300-кратные Mn, Cr(III), Pb (в присутствии 0,01 М $H_2PO_4^-$), 10-кратные Hg(II), стехиометрические количества фенола и 2-нафтола. Можно определять 1-нафтол в диапазоне от 0,02 до 0,4 мг/л.

7.7.3. Нитрофенолы

Определение нитрофенолов основано на сорбции их из водного раствора таблетками пенополиуретана [28]. О наличии нитрофенолов судят по изменению окраски таблетки пенополиуретана из белой в желтую; содержание нитрофенолов определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной цветовой шкалой. Тест-средство позволяет определять нитрофенолы от 0,005 до 0,05 мг/л.

7.7.4. Анионные поверхностно-активные вещества

Определение анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) основано на образовании с метиленовым синим или толуидиновым синим ассоциатов, растворимых в хлороформе с образованием синих растворов (Macherey-Nagel, Hach Co., CHEMetrics, Hellige Co.). Определение проводят по интенсивности возникающей окраски с использованием компаратора с цветным диском или с помощью микрофотометра. Диапазон определяемых содержаний (в пересчете на стандарт метилдодецилбензолсульфонат) 0,02–5 мг/л (NANOCOLOR® Detergents anionic), 0,05–1 мг/л (Hach Co.), 0,1–3 мг/л (CHEMetrics).

Предложен метод определения анионных поверхностно-активных веществ, основанный на сорбции окрашенных в красный цвет внешнесферных ассоциатов $[Fe(Phen)_3](АПАВ)_2$, образованных анионным поверхностно-активным веществом и катионом фенантролинатного комплекса железа (II), таблеткой пенополиуретана [29, 30]. О наличии анионных ПАВ судят по изменению окраски пенополиуретана из белой в красную; содержание анионных ПАВ определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной цветовой шкалой. Определению АПАВ не мешают 350-кратные количества PO_4^{3-}; 200-кратные Cl^- и 100-кратные NO_3^- и SO_4^{2-}. Тест-средство позволяет определять АПАВ от 1 до 30 мг/л.

7.7.5. Катионные поверхностно-активные вещества

Определение катионных ПАВ(КПАВ) подобно определению АПАВ, но вместо основного красителя применяют кислотный краситель — бромфеноловый синий, образующий с КПАВ растворимые в хлороформе окрашенные ассоциаты (Macherey-Nagel). Определение проводят по интенсивности возникающей окраски с использованием компаратора с цветным диском или с помощью микрофотометра. Диапазон определяемых содержаний для системы NANOCOLOR® Detergents cationic (в пересчете на стандарт бромид N-цетил-N, N, N-триметиламмония) 0,05–5 мг/л.

Для определения КПАВ в диапазоне 50–2000 мг/л предложены индикаторные бумаги, пропитанные бромтимоловым синим или бромкрезоловым зеленым [31]. Используют диски индикаторной бумаги диаметром 3,8 см, заклеенные в полимерную пленку. В середине диска делают небольшое отверстие. Определение проводят по площади пятен, образующихся после впитывания анализируемого раствора через отверстие в пленке.

Для качественной и полуколичественной оценки содержания катионных поверхностно-активных веществ в природных водах предложен метод, основанный на сорбции окрашенных в синий цвет ионных ассоциатов КПАВ с двухзарядным анионом бромфенолового синего $(КПАВ)_2БФС$ таблеткой пенополиуретана [32]. О наличии катионных ПАВ судят по изменению окраски пенополиуретана из белой в синюю; содержание катионных ПАВ определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной цветовой шкалой. Определению КПАВ не мешают $4 \cdot 10^4$-кратные количества Na^+ и CO_3^{2-}, 0,01 М ЭДТА, 1000-кратные количества — Li, K, NH_4, Mg, Ca, Zn, Cd, Al, Fe(III), Co(II), Ni, Cu(II), F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, CH_3COO^-, 200-кратные — PO_4^{3-}, 100-кратные — I^- и NO_3^-, 10-кратные — Тритона X–305, равные — Тритона-100. Тест-средство позволяет определять от 0,4 до 10 мг/л КПАВ.

Предложено определение КПАВ по длине окрашенной зоны тест-полосы, импрегнированной хелатами металлов и органических реагентов и заклеенной в полимерную пленку [33]. Контрастные и четкие зоны на тест-полосе в присутствии КПАВ появляются для системы молибден—тиазолилазопирокатехин. Пропорциональная зависимость длины окрашенной зоны тест-полосы от содержания КПАВ наблюдается в диапазоне 1–1000 мг/л. В присутствии ПАВ появляется красная зона на желтой тест-полосе. Определению катионных ПАВ не мешают 100-кратные количества неионных ПАВ и АПАВ, 1000-кратные количества щелочных и щелочноземельных элементов, Al, Zn, Cd, Mo, Cl^-, 50-кратные количества Ge, V, W, Ni, Co.

При определении содержания КПАВ по интенсивности окраски бумаг после пропускания через них с помощью тест-устройства 20 мл

анализируемого раствора использованы иммобилизованные на бумаге комплексы сурьмы с фенилфлуороном и молибдена с тиазолилазопирокатехином [33]. В первом случае в присутствии КПАВ оранжевая реакционная зона окрашивается в розово-красный цвет, во втором — красно-оранжевая зона окрашивается в сиреневый цвет. Нижняя граница определяемых содержаний хлорида цетилпиридиния (ЦП) для системы Sb — фенилфлуорон составила 0,01 мг/л, для системы Mo — тиазолилазопирокатехин — 0,1 мг/л.

Определение ЦП с бумагой, содержащей Sb — фенилфлуорон, оптимально при pH 4–6. Визуально наблюдать окраску реакционной зоны можно в диапазоне концентраций ЦП 0,01–0,05–0,1–0,5 мг/л. Присутствие 200-кратных количеств НПАВ не мешает определению КПАВ.

7.7.6. Неионные поверхностно-активные вещества

Предложена индикаторная бумага для определения НПАВ в сточных водах. Бумага пропитана комплексами алюминия, лантана или циркония с 2-аминонафталин-(1-азо)бензол-2-натриевой солью карбоновой кислоты [34]. При определении НПАВ каплю анализируемой воды наносят на индикаторную бумагу и сравнивают окраску пятен (каемок) с эталонной шкалой, изготовленной с использованием стандартных НПАВ. Диапазон определяемых содержаний 30–5000 мг/л. Определению НПАВ не мешают 100 мг/л кальция, магния, марганца (II), цинка, свинца, меди, кобальта, никеля, кадмия, алюминия, железа (III), хрома (III), хрома (VI), анионные ПАВ. Мешает определению молибден (VI).

7.7.7. Анилин

Для определения анилина в сточных водах и технологических растворах предложены индикаторные трубки [35]. Индикаторный порошок — силикагель, нековалентно модифицированный N, N-диэтил-*п*-фенилендиамином и дихроматом калия. При пропускании 1 мл анализируемого раствора через трубку диапазон определяемых содержаний — 0,02–2,5 мг/л.

Тот же индикаторный порошок — силикагель, нековалентно модифицированный N, N-диэтил-*п*-фенилендиамином — предложен для твердофазно-спектрофотометрического определения анилина в технологических растворах и объектах окружающей среды. Диапазон определяемых содержаний 0,02–0,6 мг/л.

Для определения ароматических аминов, в том числе и анилина, предложена индикаторная бумага с химически иммобилизованным 1-нафтиламином [36]. Использовали тест-полосы, заклеенные в полимерную пленку. В анализируемую воду вносили нитрит натрия для получения диазотированного анилина и опускали тест-полосы. После впитывания жидкости на белой тест-полосе появлялась красная зона, длина которой пропорциональна концентрации анилина в диапазоне 0,5–1000 мг/л.

7.7.8. Сумма серосодержащих восстановителей

Для определения суммы серосодержащих восстановителей (диэтилдитиокарбаминат, этилксантогенат в пересчете на сульфит) в природных водах, атмосферных осадках и технологических растворах предложены индикаторные трубки [37]. Окрашенное соединение получают в растворе. Индикаторный порошок — силикагель, реагент — трииодид метиленового синего. При пропускании 1 мл пробы через трубку диапазон определяемых содержаний составляет 1–10 мг/л.

7.7.9. Ртутьорганические соединения

Пенополиуретан — новый носитель для иммобилизованной пероксидазы из корней хрена — использован для разработки тест-методики определения 0,008–1000 мкМ ртутьорганических соединений (метил-, этил-, фенилртути), основанной на их либеративном действии на фермент, ингибированный фенилтиомочевиной, в реакции окисления *о*-дианизидина или их влиянии на продолжительность индукционного периода в реакции окисления 3,3′,5,5′-тетраметилбензидина в присутствии диэтилдитиокарбамината натрия (ДДТК) [38, 39]. Метрологические характеристики определения ртутьорганических соединений представлены в табл. 6.9 и 6.10.

7.7.10. Диэтилгидроксиламин

Определение диэтилгидроксиламина в котловой воде основано на восстановлении железа (III). Образующееся железо (II) реагирует с феррозином, образуя хелат розового цвета. Используют визуальную или с помощью микрофотометра оценку интенсивности окраски. Диапазон определяемых содержаний 0,05–1 мг/л (NANOCOLOR® DEHA), 0,02–3 мг/л (CHEMetrics), 0,001–1,7 мг/л (Hach Co.).

Литература к главе 7

1. Wastewater COD pollution test. Process Eng. (Austral.), 1993, **21**, № 20.
2. CHEMetrics, Inc. Perfecting Simplicity in Water Analysis. Catalog. 2000. 40 pp.
3. HACH Co. Test Kits and Portable Laboratories. Catalog. 56 pp.
4. Macherey-Nagel. Rapid Tests. Catalog. 2000. 118 pp.
5. *Driscoll J. N., Julin Lea.* // Int. Env. Tech., 1999, **9**, № 1, 42.
6. *Roe V. D., Lacy M. J., Stuart J. D., Robbins G. A.* // Anal. Chem., 1989, **61**, 2584.
7. *Plaza G., Ulfid K., Bevolo A. J.* // Int. Env. Tech., 1999, **9**, № 1, 11.
8. DEXSIL Co. Environmental Field test Kits. Catalog. 28 pp.

9. *Pullen S., Haiber G., Scholer H. E., Hock B.* // Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1996, **65**, 127.
10. *Вашкевич О. В., Устинова А. И.* Патент. РФ 1709824. БИ 1995, № 29.
11. *Mendoza C. E.* // Residue Rev., 1972, **43**, 105.
12. *Mendoza C. E., Wales P. J., McLeod H. A., McKinley W. P.* // Analyst (London), 1968, **93**, 34.
13. *Nanguneri K., Nanda V., Visweswaraiah K., Majumdar S. K.* // J. Agric. Biol. Chem., 1976, **40**, 431.
14. *Nanguneri K., Nanda V., Devi Y. P.* // J. Assoc. Off. Chem., 1981, **64**, № 4, 841.
15. *Sharma S. R., Rathore U. S., Ahmed S. R.* // Anal. Abstr., 1984, **46**, 3h69.
16. *Rathore H. S., Ali I., Kumar A.* // Anal. Abstr., 1990, **52**, 7g13.
17. *Rathore U. S., Saxena S. K.* // Anal. Lett., 1990, **23**, № 1, 93.
18. *Rathore U. S., Sharma R., Mital S.* // Water, Air and Soil Pollut., 1997, **97**, 431.
19. *Bushway R. J.* // Food Chem., 1990, **35**, 51.
20. *Newsora W. H.* // J. Agric. Food Chem., 1985, **33**, 528.
21. *Leavitt R. A. et. al.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1991, **46**, 22.
22. *Piletskaya E. V., Piletsky S. A., Sergeyeva T. A., El'skaya A. V., Sozinov A. A., Marty J.-L., Rouillon R.* // Anal. Chim. Acta, 1999, **397**, 1.
23. *Амелин В. Г.* Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1998.
24. *Dmitrienko S. G., Myshak E. N., Runov V. K., Zolotov Yu. A.* // Chem. anal. (Warsaw.), 1995, **40**, № 1, 291.
25. *Дмитриенко С. Г., Логинова Е. В., Мышак Е. Н., Рунов В. К.* Патент РФ 2078333. БИ 1997, № 12.
26. *Золотов Ю. А.* // Вестн. РАН, 1997, **67**, № 6, 508.
27. *Dmitrienko S. G., Myshak E. N., Zhigulev A. V., Runov V. K., Zolotov Yu. A.* // Anal. Lett., 1997, **30**, № 14, 2541.
28. *Дмитриенко С. Г.* Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 2001.
29. *Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А., Пяткова Л. Н., Рунов В. К.* Патент РФ 2041460. БИ 1995, № 22.
30. *Дмитриенко С. Г., Пяткова Л. Н., Рунов В. К.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 6, 600.
31. *Starp H., Buschmann N., Cammann K.* // Fresenius J. Anal. Chem., 2000, **368**, 203.
32. *Дмитриенко С. Г., Пяткова Л. Н., Бахаев Л. П., Рунов В. К., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1996, **51**, № 5, 493.
33. *Амелин В. Г., Иванов В. М.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, № 4, 411.
34. *Кузнецов В. И., Пулико Г. Н., Горшков В. В.* АС СССР 1567975. БИ 1990, № 20.
35. *Марченко Д. Ю., Морозкин И. А., Моросанова Е. И., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, № 12, 1167.
36. *Амелин В. Г., Колодкин И. С.* // Журн. аналит. химии, 2001, **56**, № 2, 206.
37. *Марченко Д. Ю., Моросанова Е. И., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, № 12, 1162.
38. *Шеховцова Т. Н., Веселова И. А., Долманова И. Ф.* // Патент РФ 2143683. БИ 1999, № 36.
39. *Veselova I. A., Shekhovtsova T. N.* // Mendeleev Comm., 2000, № 6, 98.

Глава 8

Анализ воздуха и паров

Задачи анализа воздуха весьма разнообразны. Это может быть постоянный санитарно-химический контроль воздуха рабочей зоны, промышленных выбросов в атмосферу, производственных и технологических процессов, химическая разведка при чрезвычайных ситуациях в случаях химических и экологических аварий, геологическая разведка, химический контроль на пожаро- и взрывоопасных объектах, контроль чистоты воздуха отдельными гражданами в целях безопасности. В связи с этим разнообразны и определяемые компоненты, их сочетание, диапазоны определяемых содержаний, сложность приборов, наборов и аппаратуры для анализа. Помимо газовых компонентов типа оксида углерода, озона, диоксида азота, аммиака, хлора часто необходимо контролировать содержание паров, образовавшихся в результате испарения жидкостей, например, ацетона, бензола, хлороформа, бензина, ртути и ртутьорганических соединений, или из твердых веществ — анилина, формальдегида и т. д. В задачу анализа воздуха входит и определение твердых атмосферных выпадений, пыли, микробиологических загрязнений.

По определению вредных компонентов в воздухе существует обширная литература, например, [1–6]. Большинство вредных веществ в воздухе контролируют лабораторными методами, которые требуют отбора проб с последующей доставкой и их анализом в лабораторных условиях, что не всегда обеспечивает принятие действенных мер для создания безопасных условий. Поэтому актуальна разработка экспресс-методов, дешевых, доступных по простоте использования, к числу которых относятся и тест-методы. Последние можно реализовать в виде индикаторных трубок, карманных анализаторов и в другой форме.

8.1. Анализ с индикаторными трубками

К достоинствам анализа в этом случае можно отнести быстроту проведения и получения результатов непосредственно в месте отбора пробы воздуха; простоту метода и аппаратуры, что позволяет проводить анализ лицам, не имеющим специальной подготовки; малую массу, компактность и низкую стоимость аппаратуры; достаточную чувствительность и удовлетворительные точностные характеристики; отсутствие необходимости регулировки и настройки аппаратуры перед выполнением анализа; возможность исключения источников электрической и тепловой энергии.

8.1.1. Принцип работы и конструкция индикаторных трубок

Индикаторные трубки представляют собой герметизированные стеклянные трубки, заполненные твердым носителем, обработанным активным реагентом (рис. 8.1). В качестве носителей применяют различные порошкообразные материалы: силикагель, оксид алюминия, фарфор, стекло, носители для хроматографии. Структура и природа носителя существенно влияют на свойства индикаторного порошка.

Большинство носителей перед применением обрабатывают кислотами (чаще всего кипятят с HCl), высушивают или прокаливают при определенной температуре и измельчают до необходимого размера. Затем готовят индикаторный порошок, нанося растворы реагента определенной концентрации, вспомогательных компонентов для создания оптимальных условий последующего обнаружения и определения и повышения селективности, а затем высушивают при определенной температуре до сыпучего состояния.

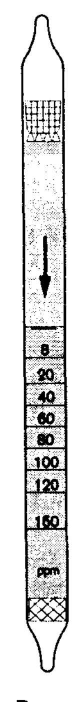


Рис. 8.1. Внешний вид индикаторной трубки для определения газов со шкалой длин цветных зон

Положение индикаторного порошка (наполнителя) в индикаторной трубке фиксируют тампонами из воздухопроницаемых материалов — гигроскопической ваты, стекловолокна, перфорированных тефлоновых прокладок. Иногда между наполнителем и ватными тампонами помещают слой силикагеля для устранения прямого контакта наполнителя и тампона.

Индикаторные трубки герметизируют обычно запаиванием, а непосредственно перед использованием отламывают кончики и просасывают через трубки пробу воздуха определенного объема.

8.1.2. Химический состав индикаторных порошков

В качестве реагентов можно использовать только соединения, быстро взаимодействующие с определяемым компонентом и селективно образующие с ним ярко окрашенные продукты реакции, отличающиеся по цвету от индикаторного порошка. Избирательность часто повышают использованием вспомогательных окислительных, осушительных или

Таблица 8.1

Индикаторные трубки фирмы Дрэгер для экспрессного определения вредных веществ в воздухе

Определяемое вещество	Реагент или принцип реакции	Диапазон определяемых содержаний, млн$^{-1}$
Акрилонитрил	Образование HCN, взаимодействие с $HgCl_2$ и метиловым красным	5–30
Аммиак	Бромфеноловый синий, кислота	5–70; 50–700
Анилин	Фурфурол, кислота	1–20
Диоксид азота (IV)	Дифенилбензидин	0,5–10; 5–25
Диметилсульфат	4-(*п*-Нитробензол)пиридин	0,2–5
Диэтиловый эфир	Хроматы, H_2SO_4	100–4000
Меркаптан	Соединения меди (II)	2–100
AsH_3	Соединения золота (III)	0,05–3
Сероуглерод	Соединения меди (II), амин	13–288
Толуол	I_2O_5, H_2SO_4	5–400
Фенол	2,6-Дибромхинонхлоримид	5
Хлор	*о*-Толидин	0,2–3; 2–30
Эпихлоргидрин	Окисление до Cl_2, *о*-толидин	5–50

фильтрующих трубок; трубок с наполнителями для улавливания мешающих определению компонентов. В качестве примеров наполнителей можно привести шамот, обработанный сульфатом меди (взаимодействует с аммиаком и сероводородом, но пропускает фосфин); шамот с нитратом серебра и сульфатом ртути (I) (можно определять бензин в присутствии непредельных углеводородов алифатического ряда и ароматических углеводородов); стеклянный порошок с барбитуровой кислотой (взаимодействует с аммиаком, но пропускает ароматические амины); стеклянный порошок, обработанный ацетатом аммония (поглощает формальдегид, пропускает акролеин).

Для примера в табл. 8.1 и 8.2 приведены основные компоненты индикаторных порошков, принцип цветной реакции и диапазоны определяемых содержаний.

Диапазон определяемых содержаний можно изменять как варьированием содержания основных компонентов индикаторных порошков, так и объемом отбираемой пробы — числом ходов насоса (за один ход насос

Таблица 8.2

Индикаторные трубки производства НПО «Крисмас+» (Петербург) для экспрессного определения вредных веществ в воздухе

Определяемое вещество	Реагент или принцип реакции	Диапазон определяемых содержаний, млн$^{-1}$
Оксид серы (IV)	KIO_3 (по выделению свободного I_2)	5–14
Оксид азота (IV)	Дифениламин	2–200
Оксид азота (II)	*о*-Дианизидин	2–100
Оксид углерода (II)	I_2O_5 (по выделению свободного I_2)	5–50; 500–60000
Углеводороды нефти (C_5—C_{11})	KIO_3 (по выделению свободного I_2 и продуктов осмоления)	100–300
Озон	По обесцвечиванию индигокармина	0,1–2,0
Хлор	По образованию тетрахлорфлуоресцеина	0,5–200
Сероводород	Ацетат свинца	1–50
Аммиак	Бромфеноловый синий	5–100; 10–1000
Оксид углерода (IV)	По образованию окрашенной формы лейкооснования кристаллического фиолетового с тетраэтиленпентамином	200–10000

отбирает около 100 см^3 воздуха). В табл. 8.1 и 8.2 диапазоны определяемых содержаний приведены в млн$^{-1}$ (мг/м^3).

Иногда необходимо определить сумму компонентов воздуха, близких по физическим и химическим свойствам, а фильтрующий тампон при этом малоизбирателен. Эти трубки можно тем не менее использовать при санитарных исследованиях воздушной среды предприятий. Например, для определения метанола, этанола, изопропанола, изобутанола, диэтилового эфира и бутилацетата используют один и тот же индикаторный порошок — носитель с хромовым ангидридом в серной кислоте, непрореагировавший хром (VI) затем взаимодействует с дифенилбензидином. При определении трихлорэтана, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена, эпихлоргидрина их вначале окисляют до элементного хлора, а затем проводят реакции с *о*-толидином или дифенилбензидином. Индикаторные трубки на аммиак, гидразин, HCl, триэтиламин содержат бромфеноловый синий с кислотой.

В некоторых индикаторных трубках используют реагенты, которые при длительном хранении разрушаются. В связи с этим компоненты

разделены и смешиваются непосредственно при использовании трубки. Один из компонентов в виде раствора находится в ампуле, которая расположена в индикаторной трубке. При использовании такой трубки до просасывания анализируемого воздуха или после просасывания ампулу разбивают специальными приспособлениями. В результате реагент взаимодействует с определяемым веществом и появляется окраска.

Иногда запаянную ампулу с жидким реагентом помещают в пластмассовый шланг, соединяющий две части индикаторной трубки. Перед выполнением определения шланг сгибают, при этом ампула разбивается и ее содержимое начинает взаимодействовать с определяемым веществом.

8.1.3. Способы определения концентрации

Концентрацию определяемого компонента находят по изменению интенсивности окраски индикаторного порошка сравнением с цветными шкалами или по длине окрашенного слоя. Первый вариант субъективнее, так как результаты зависят от остроты цветового зрения исполнителя, времени суток, освещенности места наблюдения, устойчивости цвета шкалы, наносимой на ампулу, либо прилагаемой отдельно. Второй вариант получал название линейно-колористического [7–11]. Сущность метода заключается в изменении окраски индикаторного порошка в результате взаимодействия с вредным веществом, находящимся в анализируемом воздухе, прокачиваемом через трубку. Длина окрашенной зоны продукта взаимодействия пропорциональна концентрации определяемого компонента.

На длину окрашенной зоны влияет ряд факторов: внутренний диаметр стеклянной трубки, скорость прокачивания воздуха, нечеткость границы окрашенной зоны вследствие размывания, колебания во влажности и температуре, качество градуировки индикаторных трубок, соблюдение сроков и условий хранения, исправность воздухозаборного устройства. Для повышения правильности измерений применяют таблицы температурных поправок или поправочные коэффициенты [2, 12, 13].

Относительное стандартное отклонение колеблется в широких пределах — от 0,20 до 0,50 [3, 14]. Это объясняют отчасти невоспроизводимостью соблюдения параметров трубок. Так, из-за неодинаковой плотности набивки индикаторного порошка в трубке, небольшого колебания высоты слоя порошка, изменения диаметра трубок, неравномерности пропитки носителя реагентами, неодинаковых размеров гранул носителя, неодинакового аэродинамического сопротивления тампонов в трубках невозможно обеспечить относительное стандартное отклонение меньше 0,05.

В табл. 8.3 приведены примеры трубок фирмы Дрэгер, использующих линейно-колористический принцип определения концентрации и накопление сигнала в течение длительного времени.

Таблица 8.3

Индикаторные трубки продолжительного действия фирмы Дрэгер

Определяемый компонент	Продолжительность измерений, ч	Диапазон измерений, мкл	Диапазон измерений (млн$^{-1}$) при максимальной продолжительности измерений
Аммиак	4	10–100	2,5–25
Бензол	4	20–200	5–50
Винилхлорид	8	10–50	1,3–6,3
Оксид азота (IV)	8	10–100	1,3–13
Оксид серы (IV)	4	5–50	1,3–13
Оксид углерода (II)	8	50–500	6,3–63
Сероводород	8	5–60	0,63–7,5
Синильная кислота	8	10–120	1,3–15
Соляная кислота	8	10–50	1,3–6,3
Толуол	8	200–4000	25–500
Трихлорэтилен	4	10–200	2,5–50
Оксид углерода (IV)	4	1000–6000	250–1500
Углеводороды	4	100–300	25–750
Хлор	8	1–20	0,13–2,5
Хлоропрен	4	5–100	1,3–25

Разработка долговременных индикаторных трубок актуальна при промышленно-санитарном контроле.

Помимо трубок, использующих линейно-колористический метод, описаны индикаторные трубки, позволяющие тестировать компоненты на уровне «больше — меньше», а также пассивные дозиметры. Например, фирма Дрэгер выпускает «индикаторные билеты» — пассивные дозиметры на формальдегид и озон, а для медиков — индикаторные трубки на аммиак, диметиламин, оксиды азота, фенилуксусную кислоту, фенолы. Известны индивидуальные дозиметры химического воздействия — индикаторные трубки для определения суммарной дозы вредных веществ, действующих на работающих в течение всего рабочего дня, например, аминосоединений (ароматических аминов, гидразинов), для них селективными реагентами являются производные бензоксазола [15].

8.1.4. Воздухозаборные устройства

Устройства для отбора и прокачивания воздуха должны обеспечить погрешность не более 5 %, быть герметичными, простыми в эксплуатации, портативными, а окончание времени просасывания должно быть четко определено. Используют устройства самых разнообразных конструкций с различными техническими характеристиками. Для полуколичественных определений или индикации вредных веществ можно использовать даже резиновые груши. Для количественных измерений используют сильфонные или поршневые насосы. При использовании сильфонов малого объема число необходимых сжатий сильфона при отборе воздуха через трубку составляет обычно 1–10, а в случае большого сильфона — 1–3. Воздухозаборные устройства с большими сильфонами способны создавать большее разрежение, чем приборы с малыми сильфонами. Поэтому первые пригодны для использования с индикаторными трубками, имеющими большое аэродинамические сопротивление, в то время как вторые — для трубок с малым сопротивлением потоку воздуха. Большинство воздухозаборных устройств позволяет просасывать воздух через индикаторную трубку с различной скоростью: в начале просасывания скорость высокая, а в конце — низкая. При высокой скорости просасывания воздуха в начале анализа значительно удлиняется окрашенная зона, а затем скорость просасывания постепенно падает, степень удлинения уменьшается, и к концу анализа при малой скорости просасывания длина столбика практически не увеличивается, а его границы выравниваются. Чаще всего воздухозаборные устройства включены в комплект для анализа воздуха.

Поршневые насосы обычно использует в комплекте приборов химической разведки для быстрого обнаружения в полевых условиях паров отравляющих веществ в воздухе.

В последние годы большее распространение получили насосы-пробоотборники (аспираторы). Они выполнены из металла, легко перезаряжаются в полевых условиях, что позволяет отобрать большое число проб. Такие насосы входят в комплекты для экспресс-контроля воздуха вместе с индикаторными трубками, экспресс-тестами и индикаторными элементами, их можно использовать на передвижных аналитических комплексах, лабораториях экологических и санитарных служб, служб Министерства по чрезвычайным ситуациям.

Например, пробоотборник А/О «Аналитцентр» многоразового использования позволяет отбирать пробу парогазовой смеси на твердый сорбент с объемной скоростью до 1,2 м^3/ч в условиях высокой запыленности анализируемой среды, вместо 0,012–0,130 м^3/ч при использовании традиционных жидкостных поглотителей. При этом исключается искажение результатов анализа за счет уноса поглотительного раствора и открывается возможность отбора проб при любых метеоусловиях.

8.1.5. Комплекты индикаторных трубок и их назначение

А/О «Аналитцентр» (Санкт-Петербург) комплектует мини-экспресс-лабораторию для определения аммиака, бензина, бензола, SO_2, CO_2, CO, ксилола, оксидов азота, H_2S, углеводородов нефти, HF, формальдегида, хлора, толуола с использованием индикаторных трубок. Чувствительность определения на уровне 0,5 ПДК, продолжительность определения

Таблица 8.4

Индикаторные трубки фирмы «Крисмас+»

Наименование трубки	Определяемые соединения	Диапазон определяемых содержаний, мг/м^3
ТИ-1	Аммиак	2,5–100
ТИ-2	Сероводород	2,5–50
ТИ-3	Оксид серы (IV)	10–130
ТИ-4	Оксид азота (IV)	2,5–200
ТИ-5	Оксид азота (II)	2,5–200
	Сумма оксидов азота*	2,5–200
ТИ-6	Хлор	0,5–200
ТИ-7	Хлороводород	2,5–150
ТИ-8	Диоксид углерода (IV)	700–10000
ТИ-9	Ацетон*	100–1600
ТИ-10	Бензол*	20–200
ТИ-11	Бензин	100–4000
ТИ-12	Сумма углеводородов нефти*	100–4000
ТИ-13	Керосин*	100–1200
ТИ-14	Толуол*	50–1600
ТИ-15	Ксилолы*	25–300
ТИ-16	Уксусная кислота	2,5–2000
ТИ-17	Озон*	0,1–3,0
ТИ-18	Бром	0,5–8,0
ТИ-19	Бутанол, изобутанол	10–200
ТИ-20	Пропанол, изопропанол	10–200
ТИ-21	Этанол	250–5000
ТИ-22	Уайт-спирит*	300–4000
ТИ-23	Трихлорэтилен	5–150
ТИ-25	Формальдегид	2,5–100
ТИ-26	Диэтиловый эфир*	100–2500
ТИ-27	Ацетилен	200–6000

* Используется в комплекте с фильтрующими трубками.

не больше 10 мин. Комплект включает также индикаторные элементы и прокачивающее устройство — поршневый насос. Индикаторные элементы позволяют определять аммиак, SO_2, H_2S, CS_2, HCN, HF, Cl_2 на уровне 1 ПДК. Габариты лаборатории 0,38 × 0,30 × 0,10 м, масса не более 3 кг. Кейс той же фирмы для определения NO_2, NH_3, фенола и формальдегида предназначен для контроля воздуха рабочей зоны и населенных пунктов, позволяет работать в диапазоне температур от −30° С до +30° С. В набор включены малогабаритные металлические пробоотборники, специфические регенерируемые адсорбенты и емкости для консервации и последующей обработки отобранных проб.

Фирма «Крисмас+» (Санкт-Петербург) выпускает индикаторные трубки, из них 69 аттестованы и имеют сертификаты на определение

47 компонентов. Та же фирма выпускает комплекты индикаторных трубок на CO, NO, SO_2, NH_3, H_2S для контроля промышленных выбросов, комплекты на пары алкоголя при тестировании водителей и производственного персонала, экспресс-тесты для сигнальной оценки загрязненности воздуха аммиаком, SO_2, H_2S, CS_2, HF, Cl_2, HCN; экспресс-тесты для определения загрязненности воздуха аммиаком, NO_2, парами ртути. Индикаторные трубки фирмы «Крисмас+» предназначены для санитарно-химического контроля воздуха рабочей зоны, промышленных выбросов в атмосферу, производственных и технологических процессов, химической разведки при чрезвычайных ситуациях в случаях химических и экологических аварий, геологической разведки, химического контроля на пожаро- и взрывоопасных объектах. Они комплектуются с воздухопрокачиваемыми устройствами типа АМ. Некоторые примеры приведены в табл. 8.4. Трубки работают при температуре воздуха 10–50° С, относительной влажности 30–95%. Длина трубок 125 мм, внутренний диаметр 4,5 мм, срок годности 12–24 месяцев. Трубки сертифицированы и допущены к широкому использованию в России. Для определения работоспособности индикаторных трубок разработаны контрольные трубки.

В более позднем проспекте приведены характеристики индикаторных трубок на арсин, бромоводород, диметил- и диэтиламины, диметиловый эфир, кислород, минеральное масло (аэрозоль), метанол, метил- и этилмеркаптан, нитроглицерин, CO, сумму оксидов азота, пары ртути, стирол, фенол, фосфин, HF, фурфурол, ClCN, HCN.

Заслуживает внимания набор индикаторных трубок специального назначения для химической разведки и контроля содержания сильнодействующих ядовитых и отравляющих веществ в воздухе (табл. 8.5).

Индикаторные трубки Китагава фирма Komyo Rikagaku Kogyo K. K. выпускает, начиная с 1946 г., для определения вредных веществ в воздухе. К сожалению, из 150 наименований трубок для определения 67 веществ большая часть непригодна для использования в России, поскольку в России ПДК ниже, чем в Японии. Для использования в России рекомендованы только трубки на 17 веществ (аммиак, бензол, винилхлорид, NO_2, ксилол, NO, CO, стирол, H_2S, SO_2, толуол, фосген, хлор, хлороводород, этилен, этанол, синильную кислоту). Индикаторные трубки выпускали или выпускают фирмы Болгарии, Польши, Чехии. В США наиболее известны фирмы по производству индикаторных трубок Bacharach Industrial Instrument Co., Blawknox, Pennsylvania; Davis Engineering Equipment Co. Inc., Baltimore, Maryland; Union Industrial Equipment Corp., Culver City, California; Mine Safety Appliances Co., Pittsburgh, Pennsylvania; Acme Protection Equipment Corp., Emersson, New Jersey; National Draeger Inc., Pittsburgh, Pennsylvania.

Вероятно, наиболее обширна по ассортименту, способам применения, назначению продукция фирмы Дрэгер [16]. Фирма выпускает

Таблица 8.5

Индикаторные трубки специального назначения фирмы «Крисмас+»

Код индикаторной трубки	Определяемое вещество	Диапазон определяемых содержаний
ИТ-2 Т, 205–03	Пары азотной кислоты	0,005–10 мг/м^3
ИТ-Г I, 207–04	Несимметричный диметилгидразин	0,00010–0,010 мг/м^3
ИТ-46, 201–01	BZ аэрозоль	от (3,0–5,0) · 10^{-4} мг/л
ИТ-49, 203–02	Си-Эс (CS)	от 2,0 · 10^{-5} мг/л
ИТ-36, 211–05	Иприт	от 0,002 мг/л
ИТ-45, 209–06	Фосген	от 0,005 мг/л
	Дифосген	от 0,005 мг/л
	Синильная кислота	от 0,005 мг/л
	Хлорциан	от 0,005 мг/л
ИТ-13–37, 213–07	Люизит	0,002–1,3 мг/л
	Азотистый иприт	0,001–0,25 мг/л
ИТ-15–30, 215–08	Адамсит	0,002–0,2 мг/л
	Хлорацетофенон	0,0001–0,1 мг/л
ИТ-28, 225–18	Оксид углерода (II)	50,0–7000 мг/м^3
ИТ-48, 223–17	Си-Ар (CR)	от (3–4) · 10^{-5} мг/л, от (1–2) · 10^{-3} мг/л
ИТ-51, 217–09	Зарин	от (1,0–2,0) · 10^{-6} мг/л, от 1,0 · 10^{-4} мг/л
	Зоман	от (1,0–2,0) · 10^{-6} мг/л, от 1,0 · 10^{-4} мг/л
	VX	от (1,0–2,0) · 10^{-6} мг/л, от 1,0 · 10^{-4} мг/л

комплекты для определения газов в воздухе (а также в воде и почве) и большое число индикаторных трубок для кратковременных и долговременных измерений содержания вредных компонентов; диффузионные трубки с прямой индикацией, плакетки с прямой индикацией; пробоотборные трубки и системы для кратковременных и долговременных измерений; трубки для определения загрязнений в сжатых газах.

Система измерений индикаторными трубками состоит из индикаторной трубки и аспиратора. Каждая индикаторная трубка имеет высокочувствительный реагент, позволяющий получить достоверные и воспроизводимые результаты при условии, если техническая характеристика используемого аспиратора точно согласована с кинетикой реакции системы реагентов в индикаторной трубке.

Некоторые примеры выпускаемых индикаторных трубок приведены в табл. 8.6.

Таблица 8.6

Трубки для кратковременных измерений фирмы Дрэгер (20° С, давление 1013 гПа)

Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, млн$^{-1}$	K, мг/м^3 = K×млн$^{-1}$	Число качков насоса	Продолжительность измерений, мин
Акрилонитрил	1–15	2,62	20	4
	5–50		10	2
	0,5–10	2,21	20	4
	1–20	2,21	10	2
	5–30	2,21	3	0,5
Аммиак	0,25–3	0,71	10	1
	5–70	0,71	10	1
	2–30	0,71	5	1
	5–100	0,71	1	10 с
	50–700		1	6 с
Бензол	0,5–10	3,25	40	15
	0,5–10	3,25	20	20
	2–60	3,25	20	8
	5–40	3,25	15	3
	5–50	3,25	20	8
	15–420	3,25	20	4
Водяной пар	0,1–1,0 мг/л		3	2
	1–18 мг/л		2	1,5
	1–15 мг/л		2	0,5
	20–40 мг/л		1	20 с
	1–40 мг/л		10	40 с
SO_2	0,5–5	2,66	20	6
	1–25	2,66	10	3
	20–200	2,66	10	3
	50–500	2,66	10	3
	400–8000	2,66	10	15 с
H_2S	0,2–5	1,42	10	5
	0,5–15	1,42	10	6
	1–20	1,42	10	3,5
	10–200		1	20 с
	2–20	1,42	10	3,5
	20–200		1	20 с
	2–60	1,42	1	0,5
	5–60	1,42	10	4
	100–2000	1,42	1	0,5

Таблица 8.7

Трубки для долговременных измерений фирмы Дрэгер (20° С, давление 1013 гПа)

Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, $млн^{-1}$		Максимальная длительность измерения, ч	K (1 мг/м^3 = $K\times$ млн$^{-1}$)
	при измерении в течение 1 ч	при измерении с максимальной длительностью		
Аммиак	10–100	2,5–25	4	0,71
Ацетон	500–10000	62,5–1250	8	2,41
Бензол	20–200	10–100	2	3,25
Винилхлорид	310–50	1–5	10	2,60
Оксид азота (IV)	10–100	1,25–12,5	8	1,91
Оксид серы (IV)	2–20	0,5–5	4	2,66
Метиленхлорид	50–800	12,5–200	4	5,53
Нитрозные газы	5–50	1,25–12,5	4	
Перхлорэтилен	50–300	12,5–75	4	6,98
Сероуглерод	10–100	1,25–12,5	8	3,16
Толуол	200–4000	25–500	8	3,83
Трихлорэтилен	10–200	2,5–50	4	5,46
Синильная кислота	10–120	1,25–15	8	1,12
Соляная кислота	10–50	1,25–6,25	8	1,52
Углеводороды	100–3000	25–750	4	
Оксид углерода (IV)	1000–6000	250–15100	4	1,83
Оксид углерода (II)	10–100	2,5–25	4	1,16
Уксусная кислота	5–40	1,25–10	4	2,50
Хлор	1–20	0,13–2,5	8	2.95
Этанол	500–8000	62,5–1000	8	1,92

Фирма выпускает 160 типов трубок для кратковременных измерений. Среди областей применения можно назвать: определение мгновенных концентраций (например, пиковых); измерения в зоне непосредственного воздействия на органы дыхания человека; определение мест утечек газов (например, в трубопроводах, на газовых заводах); исследование состава воздуха в замкнутых пространствах (например, в каналах, тоннелях или колодцах). В табл. 8.6 специально приведен не весь набор определяемых веществ, а те из него, которые необходимо определять в широком диапазоне содержаний.

К комплекту трубок для долговременных измерений (табл. 8.7) приложен аспиратор Polymeter, автоматический насос во взрывозащищенном исполнении с постоянным объемом просасываемого воздуха. Комплект позволяет определять органические или неорганические пары и газы как

Таблица 8.8

Диффузионные трубки с прямой индикацией (20° С, давление 1013 гПа)

Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, $млн^{-1}$		K (1 мг/м^3 = $K\times$ млн$^{-1}$)
	при измерении в течение 1 ч	при измерении с длительностью 8 ч	
Аммиак	20–1500	2,5–200	0,71
Бутадиен	100–300	1,3–40	2,25
Водяной пар	5–100 мг/л	0,6–12,5 мг/л	
Оксид азота (IV)	10–200	1,3–25	1,91
Оксид серы (IV)	5–150	0,7–19	2,66
Оксид углерода (IV)	500–20000	65–2500	1,83
Оксид углерода (II)	50–600	6–75	1,16
Олефины	20–1500	2,5–200	
Сероводород	10–300	1,3–40	1,42
Синильная кислота	20–200	2,5–25	1,12
Соляная кислота	5–100	1,3–25	1,52
Перхлорэтилен	200–1500	25–200	6,89
Толуол	100–3000	13–380	3,83
Трихлорэтилен	200–1000	25–125	5,64
Уксусная кислота	10–200	1,3–25	2,50
Этанол	1000–25000	125–3100	1,92
Этилацетат	500–10000	65–1250	3,66

при индивидуальном воздействии, так и для измерения в стационарных условиях. Специально для индивидуальных долговременных измерении разработаны диффузионные индикаторные трубки с прямой индикацией (табл. 8.8).

Для определения загрязнений в сжатых газах предложены аэротесты:

Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний
Водяной пар	2–450 мг/м^3
Оксид углерода (IV)	100–3000 млн$^{-1}$
Масло	2,5–10 мг/м^3
Оксид углерода (II)	2,5–150 млн$^{-1}$
Нитрозные газы	0,25–1 мг/м^3

8.2. Использование переносных и карманных анализаторов

Как отмечено в разделе 8.1, для определения компонентов воздушных сред используют индикаторные трубки, а для отбора проб — насосы

(аспираторы) различной сложности, в том числе и ручные — сильфоны. Они просты в уходе, изготавливаются из прочного материала, измерения можно проводить многократно. Для использования сильфона одна рука должна быть свободна. Аспираторы для одной руки называют accuro. Фирма Дрэгер предложила автоматический насос accuro 2000, который можно запустить в работу довольно просто: в него вставляется ручной аспиратор, затем дверку закрывают, вставляют индикаторную трубку, программируют число рабочих ходов (не больше 199) и начинают работать. Дисплей на жидких кристаллах показывает окончание заданного числа рабочих ходов.

Для определения одного газа фирма Дрэгер предлагает простые приборы двух типов — mini Pac и Pac II. Mini Pac может работать 24 ч в сутки, а при непрерывной эксплуатации до 1000 ч, использует одну щелочную батарею на 9 В, выпускается с дисплеем и без него. Дисплей непрерывно показывает концентрацию определяемого газа. При превышении верхнего или нижнего диапазона тревог, при падении рабочего напряжения ниже минимального прибор подает оптический и звуковой сигналы. Прибор позволяет определять CO, H_2S, SO_2, NO_2 и O_2 при температурах от –20° C до +40° C.

Газоизмерительный прибор второго поколения Pac II также предназначен для определения одного газа — CO, H_2S, SO_2, NO, O_2, NH_3, HCN, Cl_2, фосфинов, CO_2, фосгена при температуре от –20° C до +40° C. Работает от щелочной батареи 9 В, но может работать и от литиевой или аккумуляторной никель-кадмиевой батареи. Прибор подает легко различимые аварийные сигналы — предварительный и основной. Все результаты измерений за 8 ч регистрируются и заносятся в память.

Портативные приборы семейства Multiwarn фирмы Дрэгер позволяют определять концентрацию нескольких газов: H_2S, O_2; CO, O_2; CO, CH_4, O_2; CO_2, H_2S, O_2; CO; результаты выводятся на три освещаемых дисплея.

Эта же фирма выпускает набор диффузионных трубок с прямой индикацией и плакетки. Специальный зажим позволяет укрепить прибор на одежде человека. Аспиратор для прокачивания воздуха не требуется. В зависимости от типа продолжительность измерения составляет 1–8 ч. Например, плакетка на фосген позволяет определять 0,2–4,8 мг/м^3 фосгена при измерении с длительностью 0,5 ч и 0,01–0,3 мг/м^3 при работе в течение 8 ч. Те же диапазоны содержаний для указанных режимов достигаются при определении фосфина.

В СССР выпускали комплект газоопределителя химического ГХ-4 для экспрессного определения с помощью индикаторных трубок низких концентраций CO(0–0,002 об.%), SO_2 (0–0,007 об.%), H_2S (0–0,0066 об.%) и оксидов азота (0–0,005 об.%) в воздухе рудников, а также газоопределители химические ГХ-5 (определение < 50 мг/м^3 CO_2) и ГХ-6 (определение < 21 мг/м^3 O_2). В комплект входил аспиратор АМ-3 сильфонного типа с объемом одного хода 100 мл. Индикаторные трубки использовали в варианте линейно-колористического метода. Выпускались также универсальные переносные газовые анализаторы типа УГ для определения вредных газов и паров в воздухе, основанные на использовании того же линейно-колористического метода.

В настоящее время фирма «Крисмас+» выпускает комплекты насосов с трубками для определения железа (II, III), ртути, кобальта, никеля, хрома (VI), хлорида, нефтепродуктов, оксида азота (IV) в газах, аэрозолях и растворах (серия «Пчелка»). Испытательно-метрологическая лаборатория Государственного научно-исследовательского химико-аналитического института ГосНИИ Химаналит (Санкт-Петербург) изготавливает универсальный прибор газового контроля УПГК для оснащения служб экологического контроля и техники безопасности. Прибор весит 5 кг, работает автономно от аккумуляторной батареи, потребляет мощность не более 50 Вт, позволяет определять отравляющие вещества зарин, зоман ($\geqslant 2 \cdot 10^{-3}$ мг/м^3), V-газы ($\geqslant 5 \cdot 10^{-3}$ мг/м^3), иприт (2–300 мг/м^3), BZ (0,3–150 мг/м^3), фосген, дифосген, HCN, ClCN (5–800 мг/м^3), а также 29 вредных веществ в широком диапазоне содержаний. В настоящее время помимо названных выше отравляющих веществ можно определять также адамсит, азотистый иприт, амидол, гептил, люизит, пронит, хлорацетофенон, а также 53 вредных вещества (серия приборов УПГК — «ЛИМБ» — лаборатория испытательно-метрологическая базовая). В комплект прибора входит блок управления с подключенным блоком пробоотбора.

Фирма Дрэгер освоила выпуск газоизмерительного прибора третьего поколения Pac III. Он включает 14 электрохимических сенсоров для определения более 35 токсичных паров и кислорода. Сенсоры легко вставляются в специальные гнезда, предварительно прокалиброванные, и их данные записаны во встроенную электронную память сенсора. Прибор автоматически распознает тип сенсора, диапазон определяемых содержаний, пороги тревог. Сенсоры не выходят из строя при действии на них газов высокой концентрации.

Та же фирма выпускает приборы серии Multiwarn II со встроенными микропроцессорами и измерительные системы на чипах. Последние позволяют определять пары органических веществ — бензола, толуола, перхлорэтилена, винилхлорида или пары неорганических газов — NH_3, HCl, NO_2, Cl_2, H_2S. В настоящее время фирма выпускает биочеки для определения озона, формальдегида, паров органических растворителей, пентахлорфенола, этанола. В качестве чувствительных элементов использованы биосенсоры, содержание интересующего компонента определяют по прилагаемой колориметрической шкале. Биочеки предназначены для использования неспециалистами.

Литература к главе 8

1. *Перегуд Е.А., Быховская М.С., Гернет Е.В.* Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1970. 357 с.
2. *Перегуд Е.А., Горелик Д.О.* Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. Л.: Химия, 1981. 383 с.
3. *Лейте В.* Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. Л.: Химия, 1980. 342 с.
4. *Муравьева С.И., Бабина М.Д., Атласов А.Г. и др.* Санитарно-химический контроль воздуха промышленных предприятий. М.: Медицина, 1982. 351 с.
5. *Другов Ю.С., Березкин В.Г.* Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М.: Химия, 1981. 253 с.
6. *Муравьева С.И., Буковский М.И., Прохорова Е.К. и др.* Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Химия, 1991. 368 с.
7. *Филянская Е.Д., Козляева Т.Н., Ворохобин И.Г.* Линейно-колористический метод анализа вредных паров и газов в воздухе промышленных предприятий. М.: Профиздат, 1958. 110 с.
8. *Колесник М.И., Жуков В.И., Буковский М.И.* Методы определения вредных веществ в воздухе индикаторными трубками. М.: НИИТЭХИМ, 1983. 49 с.
9. *Волосковец А.А., Мысах Д.Д., Худосовцева Г.П.* // Гигиена труда и профзаболеваний, 1978, № 7, 56.
10. *Симонов В.А.* // Журн. аналит. химии, 1982, **37**, № 12, 2225.
11. *Симонов В.А.* // Журн. аналит. химии, 1986, **41**, № 11, 2050.
12. *Leichnitz K.* // Amer. Industrial Hygiene Ass. Z., 1977, **38**, № 12, 707.
13. *Leichnitz K.* // Drägerheft, 1978, № 311, 3.
14. *Leichnitz K.* // Drägerheft, 1979, № 313, 17.
15. *Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Москва Н.А.* Методы анализа токсикантов в биологически активных веществах, сточных водах и воздушной среде. Казань: Казанский химико-технол. ин-т, 1992. 23 с.
16. Dräger-Tube Handbook. 11^{th} Ed. Lübeck: Drägerwerk Aktiengesellschaft, 1997. 367 S.

Глава 9

Обнаружение паров алкоголя, наркотиков, отравляющих и взрывчатых веществ

9.1. Алкоголь

Для определения спиртов чаще всего используют ферментативные реакции с алкогольоксидазой как селективным ферментом [1]. Реагенты, изменяющие окраску в результате тестирования, участвуют в реакциях окисления-восстановления: *о*-дианизидин, 3,3′,5,5′-тетраметилбензидин, 2,6-дихлорфенолиндофенол, 1,7-дигидроксинафталин, 4-аминоантипирин, 3,5-дихлор-2-гидроксибензолсульфокислота, 3-метил-2-бензтиазолингидразон, метиленовый синий, нитротетразолий голубой и другие.

Если используют бумажные полоски, то в зависимости от использованного хромогенного реагента тест-полоска в присутствии спиртов окрашивается в оранжевый (с *о*-дианизидином), синий (3,3′,5,5′-тетраметилбензидин), зеленый (2,6-дихлорфенолиндофенол, смесь 1,7-дигидроксинафталина и 4-аминоантипирина или смесь 3,5-дихлор-2-гидроксибензолсульфокислоты и 3-метил-2-бензтиазолингидразона), желто-зеленый (билирубин) цвета.

Максимальной каталитической активностью обладает альдегиддегидрогеназа (АДГ) в реакции окисления этанола, поэтому можно определять этанол на фоне других низших алифатических спиртов. Наиболее простые тест-системы состоят из АДГ, никотинамидадениндинуклеотида ($НАД^+$), хромогенного реагента, переносчика электронов (например, 1-метоксифеназинметасульфата) и ряда антиоксидантов [2, 3]. Все реагенты в определенной последовательности наносят на полоски фильтровальной бумаги, а затем высушивают. Наличие этанола в диапазоне содержаний 3–65 мМ в биологических жидкостях определяли по появлению сине-фиолетовой окраской на полоске, в которой в качестве хромогенного реагента нанесена тетразолиевая соль.

Иногда бумагу дополнительно пропитывают полимером [4], например влагопоглощающим полимером Water-Lock L413. Предел обнаружения этанола 17 мкМ ($1 \cdot 10^{-3}$ об. %).

Используют смесь двух ферментов [5, 6], например алкогольоксидазу и пероксидазу или диафоразу [6, 7]. Альдегид, образующийся в результате окисления спирта альдегиддегидрогеназой, окислялся далее

под действием АДГ, а образующийся при этом НАДН взаимодействовал с *п*-нитротетразолием фиолетовым, образуя окрашенный продукт. Катализатором в этой реакции была диафораза. Смесь алкогольоксидазы с пероксидазой использована в работах [8–13]. Предел обнаружения зависел от хромогенного реагента. Имеются сообщения [14, 15] о применении для тестирования этанола многоферментной системы алкогольоксидаза — альдегиддегидрогеназа — диафораза — каталаза. Ацетальдегид, образующийся при ферментативном окислении этанола, окисляется далее под действием НАД$^+$ в присутствии альдегиддегидрогеназы. Далее образующийся НАДН в присутствии диафоразы окислял бесцветную форму метиленового синего до окрашенного продукта. Каталаза катализирует разложение образующегося при окислении спирта пероксида водорода. Преимуществом метода является более высокая (по сравнению с биферментными системами) чувствительность определения этанола (предел обнаружения 2–30 мМ), однако сложность приготовления тест-полосок существенно ограничивает возможности их применения.

На основе многокомпонентной смеси ферментов разработана тест-методика определения метанола в плазме крови [16]. Плазму в течение 4 мин инкубировали при комнатной температуре с реакционной смесью, содержащей на фоне фосфатного буферного раствора алкогольоксидазу, дегидролипоамиддегидрогеназу, формальдегиддегидрогеназу и нитротетразолий голубой, затем визуально оценивали содержание метанола, сопоставляя цвет полученного раствора с растворами образцов сравнения.

Для раздельного определения этанола и метанола применяли алкогольоксидазу (АО). Известно, что спирты окисляются кислородом воздуха до соответствующих альдегидов

$$RCH_2OH + O_2 \xrightarrow{AO} RCHO + H_2O_2.$$

Образовавшиеся альдегиды катализировали окисление *п*-фенилендиамина как хромогенного реагента образующимся пероксидом водорода. При этом образуется основание Бандровского

$$CH_2O + H_2O_2 \longrightarrow H\text{–}\underset{H}{\overset{H}{C}}\text{–}O^{\bullet} + OH^{\bullet}$$

$$H\text{–}\underset{H}{\overset{OH}{C}}\text{–}O^{\bullet} + H_2N\text{–}C_6H_4\text{–}NH_2 \longrightarrow \text{(NH}_2)_2C_6H_3\text{–N=}C_6H_4\text{=N–}C_6H_3(NH_2)_2 + CH_2O$$

Метанол и этанол идентифицировали в ячейках полистирольного планшета, добавляя по каплям в определенной последовательности фосфатный буферный раствор (pH 7,0), растворы алкогольоксидазы из дрожжей Pichia Pinus с активностью 14 Е/мг, *п*-фенилендиамина ($7 \cdot 10^{-2}$ М), спирт и 0,225 М раствор пероксида водорода. Через 1 мин после добавления пероксида водорода сравнивали окраску растворов в ячейках. В ячейках, содержащих этанол, появляется розовая окраска, в ячейках, содержащих метанол, — темно-фиолетовая.

Ферментативные реакции при тестировании спиртов помогли решить проблему селективности. Эти реакции можно применять при тестировании как биологических жидкостей, так и паров, выдыхаемых человеком, подозреваемым нетрезвым. Существующий же тест основан на восстановлении CrO_3 парами выдыхаемого алкоголя. Исходный CrO_3, нанесенный на мелкозернистый силикагель, в присутствии спиртов и серной кислоты окисляет спирт, восстанавливаясь до хрома (III), имеющего зеленый цвет. Реакция неселективна, поскольку хром (VI) окисляет также ацетон, эфиры, альдегиды, бензин, низшие спирты, поэтому положительная тест-реакция при тестировании требует подтверждения другими тест-реакциями на этанол [17]. Однако этот тест до сих пор применяют.

Вместо CrO_3 и конц. H_2SO_4 в тест-устройствах типа запаянных ампул можно использовать реакцию этанола (и других низших спиртов) с $K_2Cr_2O_7$ в сернокислой среде и выполнять ее в пробирке. Оранжевый цвет раствора в присутствии спиртов изменяется на зеленый:

$$3C_2H_5OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3CH_3COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 11H_2O + 2K_2SO_4.$$

Для обнаружения этанола в моче помещают 1 мл пробы в пробирку, вносят полоску бумажного тест-фильтра Ватман с каплей H_2SO_4 и нагревают в кипящей водяной бане 2 мин. В присутствии этанола полоска окрашивается в зеленый цвет. Предел обнаружения 40 мг% [18].

Для тестирования этанола в моче можно использовать тест-полоски, содержащие алкогольоксидазу, пероксидазу хрена и в качестве хромогенных реагентов гидрохлорид гидразона 3-метилбензтиазолинона и 3-диметиламинбензойную кислоту. Пробу мочи 1–5 мл помещают в центрифужную пробирку емк. 15 мл и над раствором помещают тест-полоску. Закрытую пробирку нагревают 5 мин при 65° С и наблюдают изменение цвета [19].

Очень важно при выявлении причин отравлений отличать метанол от этанола. В кислой среде метанол окисляется до формальдегида, а этанол до ацетальдегида. Реакция формальдегида с хромотроповой кислотой позволяет надежно идентифицировать метанол на фоне этанола [18, 20].

К 1 мл мочи добавляют 1 каплю 25%-ного раствора $K_2Cr_2O_7$ в 50%-ной H_2SO_4 и оставляют на 5 мин при комнатной температуре. Вводят

Хромотроповая кислота

Метилендихромотроповая кислота

Семихиноидная форма метилендихромотроповой кислоты

1 каплю этанола и несколько миллиграммов хромотроповой кислоты. Затем прибавляют конц. H_2SO_4 до образования слоя на дне пробирки. В присутствии метанола появляется фиолетовое окрашивание.

Фирма Macherey-Nagel (GmbH and Co., KG) выпускает тест-пробирки Nanocolor® Ethanol 1000 для определения 0,013–0,13 об.% этанола. Продукт реакции окрашен в синий цвет. При необходимости можно измерить на фотометре оптическую плотность раствора после положительного тестирования. В качестве реагентов использованы алкогольоксидаза, хромогенный реагент (зашифрован). Тест можно применять для определения этанола в водке, пиве, фруктовых соках. Тест-реагент устойчив в течение 1 года при хранении при 0° С.

Фирма Best Sensors Co. Ltd. разработала портативный цифровой прибор, позволяющий определять пары спирта в выдыхаемом воздухе. В этом приборе используется полупроводниковый сенсор на основе SnO_2.

9.2. Наркотики

Классификация наркотических препаратов и методы их систематического тест-анализа рассмотрены в монографии [21] и частично обсуждаются в главе 10. Наркотики извлекают из растений (конопли, мака) или синтезируют (синтетические анальгетики). К ним относятся производные фенилпиперидина, соединения класса алкалоидов, барбитураты, амфетамины, опиаты, бензодиазепины, индолы.

Таблица 9.1

Окраска зон алкалоидов мака и чувствительность реакций на пластинках, обработанных формальдегидом и реактивом Манделина

Алкалоид	Окраска зоны	Предел обнаружения в зоне, мкг	
Нарцеин	Желтая	5	3
Морфин	Фиолетово-синяя	1–2	1
Кодеин	Синяя	1	0,5
Ретикулин	Фиолетовая	1	0,7
Тебаин	Оранжевая	5	2,5–3,0
Наркотолин	Оранжевая	2	1
Папаверин	Синяя	2	1
Наркотин	Оранжевая	3	1

Для разделения наркотических соединений и сильнодействующих препаратов часто используют метод тонкослойной хроматографии. Хроматограммы получают на пластинках для ТСХ, выпускаемых фирмами Merck, Sorbfil, Ленхром (С.-Петербург), Пластмаш (Краснодар). Для визуализации используют различные реагенты: Прочный синий Б, реагент Драгендорфа, нингидрин, Прочный черный К, комплекс ртути (II) с дифенилкарбазоном, *п*-диметиламинобензальдегид.

Приведенный далее пример демонстрирует возможности тест-определения алкалоидов мака при помощи формальдегида и реактива Манделина (NH_4VO_3 в конц. H_2SO_4) (табл. 9.1) [22]. В качестве подвижной фазы использована смесь толуол : ацетон : этанол : 25%-ный NH_3 = 45 : 45 : 62.

Этот метод имеет определенный недостаток, поскольку окрашивание, вызванное алкалоидами, сохраняется лишь в течение короткого (не более 10 мин) времени, и интенсивность окраски нельзя количественно определить при помощи денситометрии. Однако по селективности реакций на наркотические компоненты мака метод превосходит ранее предложенные для этих целей.

Политесты на наркотики (Политест-1, Политест-2) изготовлены из полиэтиленового пенала с полупрозрачными реакционными контейнерами, двумя стеклянными ампулами с химическими реагентами и двумя полиэтиленовыми пробками [22]. При нажатии на пробки ампулы разрушаются и их содержимое поступает в реакционный контейнер, в который предварительно помещена проба исследуемого объекта. Некоторые тесты дополнительно снабжены стандартными тюбик-капельницами с водными растворами карбоната калия различных концентраций. Тест на опий и солому мака снабжен дополнительным контейнером для экстракций. Тесты, содержащие ампулы с концентрированными кислотами, снабжены ампулами с оксидом алюминия для нейтрализации среды.

Таблица 9.2

Состав политестов [22]

Вид наркотика	Состав реагентов	Цветовые метки
Марихуана, гашиш	Порошок прочного синего Б; смесь (1 : 3) хлороформ — CCl_4	От оранжевой до пурпурно-красной
Опий, маковая солома	10 %-ный раствор формалина в серной кислоте, $CHCl_3$; 5 %-ный раствор K_2CO_3	Фиолетовая окраска верхнего слоя
Морфий, героин, кодеин, промедол, амфетамины	2 %-ный раствор формалина в серной кислоте, Al_2O_3 (нейтрализатор)	Фиолетовый (морфин, героин), сине-фиолетовая (кодеин), красная (промедол), оранжевая или коричнево-бурая (амфетамины)
Барбитураты	5 %-ный раствор $Co(NO_3)_2$ в изопропаноле; 10 %-ный раствор пиридина в изопропаноле	Сиреневая
Героин	Бромфеноловый синий в буферном растворе (pH 5), $CHCl_3$	Пурпурная
Кокаин	2 %-ный раствор роданида кобальта, $CHCl_3$	Голубая окраска нижнего слоя
Амфетамины	1 %-ный раствор нитропруссида натрия в 5 %-ном водном растворе ацетона; 2 %-ный раствор K_2CO_3	Темно-розовая
Эфедрин	0,5 М водный раствор $CuSO_4$; *н*-бутанол; 10 %-ный раствор K_2CO_3	Фиолетовая окраска верхнего слоя (эфедрин, псевдоэфедрин)
ЛСД	5 %-ный раствор *п*-диметиламинобензальдегида в смеси (1 : 1) этанола и H_3PO_4; Al_2O_3	Красно-фиолетовая
Морфин, кодеин, героин	0,3 %-ный раствор молибдата аммония в конц. H_2SO_4; Al_2O_3	Фиолетовая (морфин, героин), бутылочно-зеленая (кодеин)
Барбитураты	0,5 %-ный раствор $CuSO_4$ в 5 %-ном растворе пиперидина; $CHCl_3$	Голубая окраска нижнего слоя

Перечень тестов на отдельные группы наркотических средств и химический состав реагентов в ампулах и тюбик-капельницах приведены в табл. 9.2.

Разработана методология тестирования растительных объектов и фармацевтической продукции с использованием 18 тестов, включающих индивидуальные химические реагенты или их смеси.

Анализ наркотических средств обсужден в книгах [23, 24].

Фирма Helling GmbH выпускает наборы Expray для обнаружения различных наркотиков, героина (набор Herosol), кокаина (Coca-Test), гашиша и марихуаны (Cannabispray), многих других наркотиков (HKG-NIK). НПО «Вилар» совместно с ВНИХФИ выпускает комплекты реагентов и принадлежностей «Токси-Лаб», позволяющие быстро идентифицировать десятки наркотических и сильнодействующих веществ без применения образцов сравнения. Тесты пригодны для исследования растительного сырья. Предложен селективный тест на героин [25], состоящий из насыщенного раствора бромфенолового синего в хлористом метилене, нанесенного на индикаторную бумагу, запаянную в полимерную пленку с индикаторной лункой. Предложен тест на наркотики группы опиатов [26].

Для обнаружения 0,005–1 мг/л морфия в крови и моче используют бумагу, смоченную раствором, содержащим антитела против морфия, глюкозооксидазу, 4-хлор-1-нафтол, фосфат натрия, альбумин, конъюгат пероксидазы с морфием, глюкозу [27, 28]. В тесте на амфетамин, кокаин, марихуану, морфий бумагу обрабатывают смесью основного нитрата висмута, KI и K_2PtCl_4 [29]. При тестировании гашиша и марихуаны силикагель импрегнируют прочным синим Б и NaOH [30].

9.3. Отравляющие вещества

Большинство химических соединений природного или синтетического происхождения токсично, но в разной степени. К отравляющим веществам (ОВ) относят высокотоксичные соединения, пригодные для военного применения с целью поражения живой силы противника. В больших масштабах ОВ были применены в Первую мировую войну. Общие потери от их применения составили 700–800 тысяч человек [31].

В основе токсичного действия ОВ лежат реакции ингибирования ферментных систем организма. Так, синильная кислота — типичное неорганическое соединение — ингибирует железосодержащие окислительные системы Варбурга, вызывая вначале внутриклеточное кислородное голодание, а затем паралич дыхательных центров. Люизит и многие лакриматоры быстро реагируют с сульфгидрильными группами различных ферментов, выводя их из строя. Иприт ингибирует гексокиназу и действует на ядерный аппарат клеток. Фосфорсодержащие ОВ — табун, зарин, зоман — и другие очень быстро фосфорилируют холинэстеразу, ингибируя ее функции в передаче нервного импульса. В основе взаимодействия ряда ОВ с ферментами лежат реакции с нуклеофильными группами ферментов: NH_2, OH, SH и др. Начальной ступенью взаимодействия ОВ типа HCN, AsH_3, PH_3 является комплексообразование с атомом железа гемоглобина крови или железосодержащих ферментов.

9 Зак. 35

ОВ относятся к разнообразным классам химических соединений. Вещества, принадлежащие разным классам химических соединений, могут быть близкими по характеру действия. Так, слезоточивым действием обладают хлорпикрин, хлорацетофенон, бромбензилцианид, акролеин. Поэтому ОВ классифицируют не по классам соединений, а по их физиологическому действию на организм. Выделяют пять групп ОВ: нервно-паралитические (диизопропилфторфосфат, зарин, зоман, табун, фосфорилтиохолины), общеядовитые (HCN, CNCl, CO, AsH_3, PH_3), кожно-нарывные (иприт, трихлортриэтиламин, фосгеноксим), удушающие (Cl_2, фосген, дифосген, аминхлоркарбонаты, фосгеноксим) и раздражающие (бромбензилцианид, хлорацетофенон, хлорпикрин, акролеин, галогенацетаты, дифенилхлорарсин, дифенилцианарсин, адамсит, капсаицин).

Предложена и тактическая классификация, в основе которой — поведение ОВ на местности в условиях боевого применения. По этой классификации различают нестойкие ОВ, стойкие ОВ, ядовитые дымообразующие вещества.

Индикация ОВ важна прежде всего в боевой обстановке с целью быстрого определения начала нападения, установления характера и концентрации применяемого ОВ. Она необходима и для гражданского населения в районе боевых действий. В настоящее время при разработке технологии уничтожения химического оружия важны вопросы обеспечения безопасности на всех стадиях его уничтожения [32, 38]. Актуально создание научно и технически обоснованной системы мониторинга наличия ОВ как на технологическом, так и экологическом уровнях. Для этого существуют табельные технические средства индикации для работы в полевых условиях, которые включают простейшие средства химической разведки и химического контроля; полуавтоматические и автоматические газоопределители и газоанализаторы; специальные войсковые химические лаборатории.

В свою очередь к простейшим средствам химической разведки относят ряд приборов — войсковой прибор химической разведки, полуавтоматический прибор химической разведки, полуавтоматический войсковой газоопределитель, автоматические газосигнализаторы, полевые химические лаборатории.

Ниже рассмотрены в основном тест-средства обнаружения ОВ — индикаторные бумаги, трубки, пленки.

Существуют три типа **индикаторной бумаги** на ОВ: для индикации жидкого ОВ на поверхностях; паров ОВ в воздухе; ОВ, растворенных в воде.

Бумагой для индикации ОВ в каплях промокают подозрительные капли на поверхностях, защитной одежде и т. п. или наносят на нее капли исследуемого вещества, например, в лаборатории при установлении типа неизвестного ОВ. Для индикации паров ОВ или ядовитых газов

в воздухе существуют две возможности: либо бумагу подвешивают, укрепляют или размещают в определенных местах так, чтобы она подвергалась естественному воздействию отравленной атмосферы, и затем контролируют полученные результаты, либо отравленный воздух при помощи насоса, резинового баллона или велосипедного насоса принудительно просасывают через бумагу, укрепленную в специальном держателе. При просасывании воздуха повышаются чувствительность и быстрота выполнения анализа.

Некоторые индикаторные бумаги пригодны для индикации ОВ в различных средах. Концентрацию ОВ в воздухе часто можно оценить по окраске, которая появляется на индикаторной бумаге после определенного времени воздействия, или, наоборот, по времени, которое требуется для возникновения определенной окраски. Относительно большая точность может быть достигнута путем установления объема воздуха, просасываемого с помощью насоса. Сильно влияет на чувствительность индикации и на точность определений влажность воздуха.

В табл. 9.3 приведены примеры табельных индикаторных бумаг и пленок.

Каждая входящая в комплект индикаторная бумага имеет ограниченную специфичность, однако сочетание индикаторных бумаг, индикаторных трубок и комплексный анализ получаемой информации позволяют с более высокой достоверностью обнаруживать ОВ с помощью этих простейших средств.

Предложены также индикаторные бумаги на хлор, фосген, HCN, хлорпикрин, серный иприт, азотистые иприты, фосфорсодержащие ОВ, этилдихлорарсин, CO. В основу положены самые разные реакции.

Например, для обнаружения хлора предложены индикаторные бумаги — йод-крахмальная, флуоресцеиновая, *о*-толидиновая с пределом обнаружения хлора 0,006; 0,03 и 0,03 мг/л соответственно. Однако по-

Таблица 9.3

Характеристика табельных индикаторных бумаг (ИБ) и пленок (ИП)

Обнаруживаемые ОВ	Реагенты	Дисперсность обнаруживаемых капель ОВ, мкм
VX	Бромкрезоловый зеленый	> 20
Табун	*п*-Нитробензальдегид, карбонат калия и натрия	> 200
Иприт	Кристаллический фиолетовый, дихлорид меди, иодид ртути	> 200
Иприт	Кетон Михлера, дихлорид ртути	> 200
Азотистый иприт	Пинавердол и пикриновая кислота	> 200

прежнему актуально повышение селективности. Так, йод-крахмальная бумага, будучи очень чувствительной на хлор, неограниченно долго сохраняющая индикаторную способность при соответствующих условиях хранения, дает индикаторную реакцию также с бромом, озоном и оксидами азота; при использовании флуоресцеиновой бумаги мешает бром. В последнее время для тестирования мирных объектов (вода различного происхождения, в том числе питьевая и сточная, для бассейнов, дезинфицирующие растворы) используют РИБ с тиокетоном Михлера [34], производными ванилина [35], динитронафтолом [36], азосоединениями [37, 38], бензидином [39]. Большинство тестов на хлор основано на его высокой окислительной способности.

При тестировании других ОВ типы используемых реакций разнообразнее. Так, для обнаружения HCN готовят индикаторные бумаги на основе смесей бензидина с ацетатом меди, $HgCl_2$ с метиловым оранжевым, $AgNO_3$ с конго красным; пикрата натрия, железа (II). Для обнаружения ряда ОВ используют сложные смеси компонентов. Например, для тестирования азотистых ипритов бумагу пропитывают раствором, содержащим $Co(NO_3)_2$, NaSCN, $ZnCl_2$, NH_4NO_3, $TiCl_3$. Обнаружение ряда ОВ основано на образовании новых органических соединений. Это реакции фосфорсодержащих ОВ с диизонитрозоацетоном, этилдихлорарсина с 2,4-динитрофенолом или *м*-динитробензолом, хлорпикрина с *п*-диметиламинобензальдегидом и т.д.

Индикаторные трубки наиболее широко применяют для индикации ОВ в полевых условиях. Их используют также для целей гигиены труда, в промышленной токсикологии, в промышленном контроле, в токсикологических исследованиях. Общим для всех трубок является наличие наполнителя — сорбента (в основном силикагеля), на котором развивается цветная реакция ОВ с реагентом.

В одном типе трубок после просасывания отравленного воздуха, то есть после поглощения ОВ, силикагель извлекают из трубки, перемешивают и после деления на отдельные порции испытывают каждую порцию на определенное ОВ. Можно также экстрагировать ОВ из силикагеля соответствующим растворителем. Части полученного экстракта используют для определения различных ОВ. В таких трубках, используемых главным образом для отбора проб, можно в качестве сорбента применять и активный уголь.

В другом типе трубок после просасывания зараженного воздуха в трубку подают раствор реагента, который при взаимодействии с группой ОВ или специфично с одним ОВ образует окрашенный продукт.

Количественное определение ОВ в индикаторных трубках можно осуществить сопоставлением полученного эффекта со скоростью потока просасываемого воздуха, например, сопоставлением длины окрашенной зоны с объемом прошедшего воздуха или сравнением полученной окраски с каким-то окрашенным образцом сравнения. При калибровке трубок по воздуху, содержащему ОВ в известной концентрации, важно установить зависимость длины окрашенной зоны (или интенсивности окраски) от скорости воздушного потока.

Существует пять групп индикаторных трубок на ОВ.

Группа I. К этой группе относятся трубки, предназначенные для ионных реакций, протекающих быстро и стехиометрично. Такие трубки легко откалибровать, так как в широком диапазоне их показания не зависят от скоростей потока. Единица длины окрашенной зоны соответствует определенному количеству ОВ.

Группа II. Этот тип трубок соответствует типу I, но вместо окрашенных зон образуются окрашенные кольца.

Группа III. К этой группе относятся трубки, в которых осуществляют нестехиометричные реакции между токсичными веществами и органическими реагентами, при этом показания трубки не зависят от скорости потока вплоть до очень высоких значений скорости.

Группа IV. Считываемые показания зависят от скорости потока во всем интервале, и характер этой зависимости неодинаков. Таким образом, в каждом конкретном случае следует определять соответствующий калибровочный диапазон.

Группа V. Трубки этой группы калибруют сравнением возникающей окраски с окраской стандарта. Длина окрашенной зоны определенным образом соотносится с концентрацией ОВ в небольшом диапазоне функции. При возрастании скорости потока реакция перестает быть количественной — количество ОВ, сорбирующегося из единицы объема, начитает уменьшаться.

Ниже приведены примеры индикаторных трубок на некоторые ОВ.

Таблица 9.4

Характеристика табельных индикаторных трубок

Определяемое ОВ	Состав индикаторной рецептуры	$c_{мин}$, мг/л	Примечание
Хлорацетофенон	Ампула: раствор KOH в этаноле; наполнитель: силикагель, пропитанный *м*-динитробензолом	1.10^{-4}	Мешают бромбензилцианид, ацетофенон, бензин, H_2S, дымы
Адамсит	Ампула: раствор $Hg(NO_3)_2$ в конц. H_2SO_4; наполнитель: стекловата	2.10^{-4}	Аналогичную окраску дают дифениламин, дымы

Продолжение таблицы 9.4

Определяемое ОВ	Состав индикаторной рецептуры	$c_{мин}$, мг/л	Примечание
о-Хлорбензилиденмалонодинитрил	Ампула: раствор нингидрина в спирте; наполнитель: силикагель, пропитанный раствором $NaHCO_3$	5.10^{-4}	Аналогично реагируют фосгеноксим, галогенциан
Дибенз-(*b,f*)-1,4-оксазепин	Ампулы: раствор пиридина в HCl, раствор 1-нафтиламинэтиленаминдигидрохлорида; наполнитель: силикагель с нанесенным $NaNO_2$	4.10^{-4}	Мешают дымы
Азотистый иприт	Ампула: раствор иодида висмута в растворе KI; наполнитель: силикагель	1.10^{-3}	Аналогичную окраску дают иприт, CX, BZ
Люизит	Ампула: раствор NaOH в спирте; наполнитель: силикагель, пропитанный $NaHCO_3$ и смесью купротиосульфата и $Na_2S_2O_3$	2.10^{-3}	Практически специфична
Хинуклидил-3-бензилат (BZ)	Ампула: раствор параформа в H_2SO_4; наполнитель: стекло	3.10^{-4}	Мешают кислые дымы

Калибровочные отметки на трубках могут быть использованы только при работе с определенным насосом

Комплект **индикаторных пленок** АП-1 служит для определения ОВ типа VX. Эти пленки представляют собой полоски из полиэтилена с нанесенной на них индикаторной рецептурой. Основу рецептуры составляет кислотно-основный индикатор бромкрезоловый зеленый, который при действии VX изменяет цвет из желтого в сине-зеленый. Пленки позволяют идентифицировать VX в единичных каплях; продолжительность определения 30 и 80 с при положительных и отрицательных температурах соответственно.

Газоопределители и **газоанализаторы**, использующие индикаторные трубки, являются массовым средством химической разведки в армии. Они часто компактны (масса 1,8–2,8 кг), позволяют экспрессно (за 2–7 мин) определять зараженность воздуха, местности, техники и других объектов различными ОВ. Пределы обнаружения ОВ $1 \cdot 10^{-7}–1 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Созданы приборы, работающие в полуавтоматическом и автоматическом режимах. Эту группу приборов можно использовать в целях обеспечения непрерывного автоматического контроля воздуха на различных объектах. Пределы обнаружения ОВ $2 \cdot 10^{-6}–2 \cdot 10^{-4}$ мг/л, продолжительность определения 0,5–7 мин, принцип действия ионизационный, ионизационный сенсорный или биохимический. Масса 15–40 кг. Приборы выдают световую и звуковую сигнализацию.

В настоящее время этот тип приборов модернизируют, в основном, за счет миниатюризации.

Так, лаборатория биохимических методов ГосНИИ Химаналит (Санкт-Петербург) для решения задач уничтожения химического оружия и компонентов ракетных топлив разработала войсковой индивидуальный комплект химического контроля ГО.2.84.00 для обнаружения фосфорорганических веществ, иприта и люизита в воздухе и воде. Пределы обнаружения фосфорорганических веществ $n \cdot 10^{-8}$ мг/л в воздухе и $n \cdot 10^{-7}$ мг/мл в воде при прямом определении и $n \cdot 10^{-9}$ г/л в воздухе и $n \cdot 10^{-9}$ мг/мл в воде после пробоподготовки. Та же фирма разработала комплект химического контроля ГО 2.77.00 для обнаружения капель и аэрозолей V-газов, зомана, зарина и иприта и индивидуальное средство химического контроля зараженности воздуха фосфорорганическими веществами, ипритом и люизитом (ГО.2.69.00).

Фирма выпускает индивидуальный газосигнализатор для оснащения инспекционных групп на объектах хранения и уничтожения химического оружия. Прибор работает в режиме непрерывного автоматического контроля воздуха и выдает световой и звуковой сигналы оповещения при содержании в воздухе паров ОВ выше заданных. Масса блока индикации с аккумуляторной батареей не более 400 г, размеры блока индикации 37 × 42 × 220 мм, пороги чувствительности газосигнализатора по парам ОВ: первый порог $(3–8) \cdot 10^{-5}$ мг/л, второй порог $(1–2) \cdot 10^{-4}$ мг/л; быстродействие не превышает 5 с, диапазон рабочих температур от –20 до +50° С, ресурс работы не менее 5000 ч. Масса зарядно-питающего устройства — не более 600 г.

9.4. Взрывчатые вещества

К взрывчатым веществам относят химические соединения или смеси веществ, способные к очень быстрому превращению с выделением большого количества тепла и образованием газообразных продуктов. Важнейшими представителями индивидуальных соединений являются нитросоединения, особенно полинитросоединения ароматического ряда и их производные — тринитротолуол (тротил), тринитрофенол (пикриновая кислота), тринитроксилол, динитронафталин и др.; нитроамины — циклотриметилентринитроамин (гексагидро-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазин, гексоген), циклотетраметилентетранитроамин (октоген), тринитрофенилметилнитроамин (тетрил), этилендинитроамин (эдна), динитрооксидиэтилнитроамин (дина) и др.; эфиры азотной кислоты многоатомных спиртов и углеводов, например, пентаэритриттетранитрат (тэн), глицеринтринитрат (нитроглицерин), нитроцеллюлоза (пироксилин) и др.;

соли азотной кислоты, например, NH_4NO_3, соли азотистоводородной кислоты, например, азид свинца.

Взрывчатые смеси часто готовят из соединений, способных окисляться (горючих), и веществ, содержащих значительные количества кислорода (окислителей). Важнейшими классами смесей являются пороха, нитроглицериновые взрывчатые вещества, аммиачно-селитренные взрывчатые вещества (аммониты), хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества, смеси и сплавы нитросоединений и другие.

Особенностью нитросоединений является их растворимость в ацетоне, что часто используют при их тестировании. Растворимость даже наименее растворимого из нитросоединений гексогена (RDX) составляет 1 г в 25 мл ацетона. Нитроцеллюлоза и нитрокрахмал хорошо диспергируются в виде коллоидов. После экстракции растворитель обычно выпаривают, в остатке после обработки водой тестируют неорганические ионы.

Тест на полинитроароматические соединения включает два реагента. Первый из них является 2,5–20 %-ным раствором гидроксидов тетраалкиламмония или тетраалкилфосфония в смеси 60 %-ного ДМСО и 3 %-ного метанола; второй реагент — реагент Грисса, например сульфониламид и N-1-нафтилендиамин. При взрыве полинитроароматические соединения образуют нитрит-ионы, которые и взаимодействуют с реагентом Грисса [40].

Для тестирования гексогена используют пиролитическое окисление [41], реакцию с J-кислотой [42], реакцию с тимолом в сернокислой среде [43]. Бесцветный гексоген не растворяется в воде и бензоле, но растворяется в ацетоне. Если его нагревать в присутствии MnO_2, образуется формальдегид и азотистая кислота. Эту реакцию проводят в пробирке при нагревании в глицериновой бане (180° С). Отверстие пробирки закрывают фильтровальной бумагой, смоченной реагентами Несслера или Грисса. Коричневое или черное пятно с реагентом Несслера указывает на образование формальдегида, а красное с реагентом Грисса — свидетельствует об образовании HNO_2.

Реакция с J-кислотой основана на разрушении гексогена конц. H_2SO_4, взаимодействии выделяющегося формальдегида с J-кислотой и образовании катионного красителя ксантенового ряда, флуоресцирующего в УФ желтым светом.

В табл. 9.5 приведены сведения о некоторых тестах на нитросоединения.

Реагенты, указанные в табл. 9.5, применяют после соответствующей пробоподготовки, заключающейся чаще всего в нагревании анализируемых объектов в глицериновой бане при температуре 150° С и выше. При деструкции образуются формальдегид, аммиак или азотистая кислота.

Таблица 9.5

Реагенты в тестах на органические нитросоединения — взрывчатые вещества

Взрывчатое вещество	Реагенты	Литература
Динитротолуол	Гидроксид тетраметиламмония	44
Нитроцеллюлоза	Бензоин, реагент Грисса	45
Нитроглицерин	Дифенилбензидин	44
Тетрил	Гексаметилентетрамин, реагенты Грисса или Несслера	44
2,4-Динитротолуол, 2,4,6-Тринитротолуол	Гидроксид тетраметиламмония, реагенты Грисса или Несслера	46

Часто при приготовлении взрывчатой смеси в домашних условиях используют сахар (сахарозу) в качестве восстановителя. После взрыва сахар можно обнаружить следующим образом [44]. Две капли исследуемого раствора помещают на капельную пластинку, прибавляют 1 каплю 15 %-ного этанольного раствора 1-нафтола и 2 капли конц. H_2SO_4. Появление синей или пурпурно-синей окраски указывает на присутствие сахара. При выполнении этой же реакции со смесью до взрыва возникает пурпурная окраска.

Взрывчатые вещества в огнестрельном оружии можно идентифицировать по металлам в остатках сгорания — свинцу, сурьме и барию.

Свинец очень хорошо обнаруживать родизонатом натрия. В нейтральной среде осаждается $Pb(C_6O_6) \cdot Pb(OH)_2 \cdot H_2O$ фиолетового цвета, в слабокислой среде — $2Pb(C_6O_6) \cdot Pb(OH)_2 \cdot H_2O$ ярко-красного цвета [21]. Предел обнаружения 0,1 мкг свинца.

В случае бария образуется осадок родизоната бария красно-коричневого цвета [47]. Предел обнаружения 0,25 мкг бария.

При тестировании сурьмы в качестве реагента используют иодид трифенилметиларсония, который образует осадок ионного ассоциата оранжевого цвета [48].

В качестве окислителей при получении взрывчатых веществ в домашних условиях используют дихроматы щелочных металлов. Остатки хрома можно обнаружить тест-реакцией с дифенилкарбазидом. Обнаружение магния, нитратов, перхлоратов, перманганата, фосфора, цинка и других неорганических ионов описано в соответствующих разделах монографии.

В последнее время в тест-методах обнаружения взрывчатых веществ стали использовать ферментативные реакции. Опубликован обзор [49] о тестировании 2,4,6-тринитротолуола, 13 других нитроароматических соединений и полициклических ароматических углеводородов. Для тестирования тринитротолуола в питьевой воде предложена ферментативная реакция на тест-полосках [50, 51] с участием глюкозооксидазы и 3-[(3-холамидопропил)диметиламино]-1-пропансульфоната, образующих апоглюкозооксидазу. Пробоподготовка и приготовление апофермен-

та достаточно сложны. Но привлекает очень низкий предел обнаружения (0,7 мкг/л) и подход к выбору индикаторной системы на тест-полосках. Селективность реакции высока и позволяет определять тринитротолуол на фоне всех неорганических компонентов питьевой и минерализованной воды.

Фирма Merck разработала иммуноферментные тесты на тринитротолуол (TNT) и гексоген (RDX) DTECH®TNT/RDX и DTECHO с диапазоном определяемых содержаний 0,5–5,0 мг/кг (почвы) и 5–60 мкг/л (воды). Другие азотсодержащие органические соединения, а также нитрат, нитриты и аммоний не мешают.

Литература к главе 9

1. *Амелин В. Г.* // Журн. аналит. химии, 2000, **55**, №9, 901.
2. *Felscher D., Lehmann K.* Pat. GDR (East) DD 237223, 1986.
3. *Felscher D., Lehmann K.* Pat. GDR (East) DD 256196, 1988.
4. *Kidwell D. A.* // Anal. Biochem., 1989, **182**, №2, 257.
5. *Onishi A., Kamiyama M., Okaniva K.* Pat. Jp. 02109998, 1990.
6. *Watanabe M., Suzuki T., Kagenama M.* Pat. Jp. 154409, 1985
7. *Chung S. Y., Vercellotti J. R., Sanders T. H.* // J. Agric. Food. Chem., 1995, **43**, 1545.
8. *Marek M., Parlížek Z., Doleĉal B.* Pat. Cz. 261636, 1989.
9. *Adams E. C.* Pat. US 4786569, 1988.
10. *Barzana E., Klibanov A. M., Karel M.* // Anal. Biochem., 1989, **182**, №1, 109.
11. *Kamiyama M., Kawakatsu S. S., Akashi T., Okaniwa K.* Pat. Jp. 01289495, 1989.
12. *Bauer R., Magers T. A.* Pat. Eur. 164008, 1985.
13. *Watanabe M., Suzuki T., Kagenama M.* Pat. Jp. 60–172298, 1985.
14. *Watanabe M., Suzuki T., Kagenama M.* Pat. Jp. 60–196198, 1985.
15. *Watanabe M., Suzuki T., Kagenama M.* Pat. Jp. 60–188097, 1985.
16. *Giles H. G., Hirst M., Hoffmann E., Kapur B. M.* // Clin. Chem., 1993, **39**, №4, 693.
17. *Успенский А. Е.* // Химия и жизнь — 21 век. 1997, №1, 60.
18. *Klarke E. G. C.* // Isolation and Identification of Drugs, Pharmaceutical Press, London, 1975, **2**, 893.
19. *Verebey K., Mule S. J.* // J. Anal. Toxicol., 1986, **10**, 167.
20. *Eegrive E.* // Mikrochim. Acta, 1937, **2**, 329.
21. *Jungreis E.* Spot Test Analysis / Ed. J. D. Winefordner, New York e. o.: John Wiley and Sons, Inc., 1997, 111.
22. *Сорокин В. И., Гаевский А. В., Дегтярев Е. В. Волков С. К.* Использование экспресс-тестов при исследовании наркотических и сильнодействующих средств. М.: Экспертно-криминалистический центр МВД РФ. 1996. 72 с.
23. Analysis of Drugs of Abuse / Ed. T. A. Gouch. New York e. o.: John Wiley and Sons, Inc. 1991. 648 pp.
24. *Еремин С. К., Изотов Б. Н., Веселовская Н. В.* Анализ наркотических средств. М.: Мысль, 1993.

25. *Горохова Т. А., Федоров Ю. А., Кобылянский В. А., Савватеева Л. И.* Пат. РФ 2126964. БИ 1999, №6.
26. *Пантaлер Р. П., Ивкова Т. И., Бланк А. Б.* Пат. Украины 17252 А, 1997.
27. Иммуноферментный анализ / Под. ред. Т. Т. Нго, Г. Ленхоффа. М.: Мир, 1988. 444 с.
28. *Тодорова Цв., Мандова Б., Жечева Т.* // Годишн. Вис. Хим-технол. ин-т (София), 1977/1978, **23**, №2, 241.
29. *Gibson J. J.* US Pat. 5523051, 1996.
30. *Volkmann J., Ullwer S., Muehlenberg M., Torf M.* Ger. Pat. 19607646, 1997.
31. *Степанов А. А.* Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1964. Т. 3. С. 814.
32. *Петров С. В.* // Рос. хим. журн., 1993, **37**, №3, 5.
33. *Астафьев И. В., Холстов В. И.* // Рос. хим. журн., 1993, **37**, №3, 3.
34. *Romana V. V., Yamuna K. P.* Pittsburg Conf. Anal. Chem and Appl. Spectrosc., New Orleans, 1995, 1981.
35. *Bauer R., Rupe C. D., Rosenfield R. G.* Ger. Pat. 2015271, 1970.
36. *Halamek E., Přikryl F., Souček J.* Czech. Pat. 239710, 1988.
37. *Halamek E., Přikryl F., Souček J.* Czech. Pat. 239708, 1988.
38. *Halamek E., Kobliha Z., Capoun T.* Czech. Pat. 281603, 1986.
39. *Ostrovskaya V. M., Zolotov Yu. A., Morosanova E. I., Marchenko D. Yu.* // Fresenius' J. Anal Chem., 1998, **361**, 300.
40. *Glattstein B.* Pat. Specf. (Aust.) Au 602734, 1987.
41. *Feigl F., Hagenauer-Castro D.* // Chemist-Analyst, 1962, **51**, 5.
42. *Sawicki E., Stanley T. W., Pfaff J.* // Chemist-Analyst, 1962, **51**, 9.
43. *Adams S. A., Yallop H. J.* // Analyst (London), 1969, **94**, 828.
44. General Information Bulletin. Vol. 74–8, p. 4. Federal bureau of investigation, Washington, DC, 1974.
45. *Feigl F., Liebergott E.* Anal. Chem., 1964, **36**, 132.
46. *Amas A. H., Yallop H. J.* Analyst (London), 1966, **91**, 336.
47. *Feigl F.* Mikrochemie, 1924, **2**, 188.
48. *Harrison H. C., Gilroy R.* // J. Forensic Sci., 1959, **4**, №2, 184.
49. *Krämer P. M.* Anal. Chim. Acta, 1998, **376**, 3.
50. *Keuchel C., Niessner R.* // Fresenius' J. Anal. Chem., 1994, **350**, №7–9, 538.
51. *Heiss C., Weller M. G., Niessner R.* // Anal. Chim. Acta, 1999, **396**, 309.

Глава 10

Использование в медицине

Наиболее распространенными объектами анализа в медицине являются кровь и моча, в которых, например, определяют глюкозу при диагностике диабета. Поскольку химический и биохимический состав крови и мочи различаются, пробоподготовка при химическом анализе для этих двух объектов тоже различна и в обоих случаях довольно сложна. Например, в моче могут содержаться белки, кетонные тела, билирубин, уробилиноген, лейкоциты, эритроциты, а в очень малых количествах — до тысячи компонентов, в том числе ионы металлов в виде комплексов. Химический состав крови не менее сложен. Сильно влияют время и температура, при которой хранили кровь и мочу перед анализом. На состояние мочи сильно влияет ее pH, который зависит от заболевания.

Состав мочи дает очень важную информацию о состоянии здоровья и возникающих аномалиях. Начало изучения мочи для этих целей относят к временам расцвета Вавилона и Шумерского царства. Уже в примитивной медицине по моче диагностировали диабет. Появление глюкозы в моче при диабете наблюдали еще в древней Индии. В средние века выполняли простые пробы на мочу, наблюдая ее цвет, консистенцию, появление осадка, запах. Уже в те времена появление странного запаха мочи детей связывали с замедлением психического развития. В наше время появление странного запаха мочи объясняют образованием пировиноградной кислоты, свидетельствующей о фенилкетонурии. Лишь в XVIII веке был предложен научный подход к анализу мочи, при котором темный цвет мочи приписывали алкаптонурии, а белки определяли по реакции депротеинизации при кипячении пробы мочи с кислотами. При этом наблюдали соответствие между сладким вкусом мочи и степенью заболевания диабетом, для этого же стали определять удельный вес мочи.

Считают, что одним из первых тестов при анализе мочи было определение ее кислотности по лакмусовой бумажке (Prout, 1817 [1]) и обнаружение мочевой кислоты с помощью бумажной полоски, смоченной солью серебра и карбонатом. В 1837 г. Бабингтон сообщил об использовании лакмусовой бумаги для исследования свежей слизи. Считают [2], что раньше 1837 г. Бабингтон сообщал о возможности использования реагентов на твердом носителе. В 1841 г. Треммер предложил определять глюкозу в моче по реакции восстановления меди (II) глюкозой в горячем щелочном растворе. Десятилетие спустя Фелинг модифицировал

этот метод. В 1850 г. Maumene описал обнаружение глюкозы в моче с помощью полосы из белой мериносовой шерсти, импрегнированной хлоридом олова (II) [3]. Он же сообщил о невозможности применения теста на глюкозу на основе бумаги, поскольку последняя сама взаимодействует со $SnCl_2$ и дает ошибочный эффект. Оливер [4] использовал бумагу, импрегнированную индигокармином; перед использованием полоску смачивали щелочью и использовали для определения глюкозы в моче. В настоящее время для тестирования глюкозы и белков в моче и крови используют преимущественно импрегнированные волокна или многослойные фильтры [2].

10.1. Определение глюкозы

Присутствие глюкозы в моче (глюкозурия, glucosuria) — наиболее важный химический симптом диабета. Для ранней диагностики диабета или заключения об излечении больного необходимо определять очень малые содержания глюкозы в моче, причем самому потенциальному пациенту.

Химические основы практически всех используемых тестов на глюкозу в моче основаны либо на специфическом ферментативном катализе, окислении глюкозы кислородом воздуха, либо на восстановлении меди (II) сахаром в горячем щелочном растворе (реакция Бенедикта). Реакция 2,2'-бицинхониновой кислоты для детектирования появления меди (I) в 10^4 раз чувствительнее реакции восстановления меди (II) сахаром. Реагент готовят смешением эквивалентных количеств двух растворов: раствора 2,2'-бицинхониновой кислоты в присутствии карбоната-гидрокарбоната натрия и раствора меди (II) в присутствии *L*-серина.

Вероятно, первыми тестами на основе импрегнированных волокон Clinistix® и Tes-Tape® была продукция американских компаний Ames Division, Miles Laboratories Inc. и EliLilly соответственно как тестов на глюкозу в моче (1956 г., [2]). Free и соавт. [5] в качестве реагентов использовали глюкозооксидазу и пероксидазу с субстратом *о*-толидином, а Comer [6] для тех же целей в качестве окрашенного реагента применял тартразин. В качестве хромогенных реагентов предложены также 4-аминоантипирин, 3,5-дихлор-2-оксибензолсульфокислота, тетраметилбензидин [7]. Селективность определения глюкозы зависит не столько от хромогенного реагента, изменяющего окраску в ее присутствии, сколько от селективности фермента на глюкозу. Например, при окислении *D*-глюкозы кислородом воздуха в присутствии глюкозооксидазы (селективный фермент на глюкозу) образуется β-*D*-глюконолактон и пероксид водорода. Последний в присутствии пероксидазы, входящей в набор тест-реагентов, окисляет хромогенный реагент (а не исходная глюкоза, индифферентная к хромогенному реагенту). Продукт окисления окрашен в характерный цвет,

по интенсивности которого оценивают содержание глюкозы. Обычно для анализа достаточно одной капли крови. В то же время тестирование предполагает устранение влияния плазмы и отделение сыворотки с помощью специально приготовленных тест-полосок или простейших аппаратов.

Тесты на глюкозу выпускают фирмы Kyoto Daiichi (Glucopat™), Ames Div. Miles Labs. (Visidex™, VisidexII™) [2].

Тест Clinitest фирмы Ames Company (Elkhart, Indiana) содержат таблетки с модифицированным реагентом Бенедикта: $CuSO_4$, $NaOH$, Na_2CO_3 и лимонную кислоту. В щелочной среде сахар восстанавливает $CuSO_4$ синего цвета до красноватого нерастворимого оксида меди (I). Окраска осадка пропорциональна содержанию сахара в моче. Однако указанный тест не специфичен по отношение к глюкозе. Аналогичный эффект вызывают лактоза, галактоза, фруктоза, а также не содержащие сахаров восстановители — например, аскорбиновая кислота, либо лекарства, содержащие салицилат. Таблетку, смешанную с 5 каплями мочи, применяют для определения 0–2 % сахара. При использовании 2 капель мочи можно определять 0–5 % глюкозы. Окраска изменяется в зависимости от содержания сахара в моче (%):

Содержание сахара, %	0	Следы	0,5	1	2	3	5
Цвет	синий	сине-зеленый	светло-зеленый	оливково-зеленый	темно-коричневый	светло-коричневый	оранжевый

Таблетки дают ошибочный результат при приеме пациентом метилона.

Та же фирма выпускает тесты на глюкозу в моче и крови (Dextostix®, Azostix®), включающие разделение небольших водорастворимых молекул и протеинов высокой молярной массы посредством полупроницаемого слоя. Этот же эффект используют в тестах Hakmo-Glucotest® и Reflotest®-Urea (Boeringer-Mannheim).

Возрастающие потребности в быстрых, недорогих и надежных методах определения глюкозы в физиологических жидкостях, главным образом, в крови, стимулировали разработку соответствующих методов и технических средств [8]. Определение глюкозы в крови заслуживает особого внимания, поскольку это очень важно для больных диабетом. Хорошая тест-система для определения глюкозы должна удовлетворять ряду требований — быть относительно недорогой, легкой в использовании,

Таблица 10.1

Тест-методы на глюкозу

Индикаторные системы, реагент	Диапазон определяемых содержаний, мМ	Объект анализа	Литература
4-Аминоантипирин, замещенные пиразолонов	200–30000 мг/л	Растворы	10
4-Аминоантипирин, 3-метил-2-бензтиазолингидразон, глюкозооксидаза	200–30000 мг/л	Растворы	10
4-Аминоантипирин, 3,5-дихлор-2-гидроксибензол, пероксидаза, тетраметилбензидин	1–40	Кровь	11
4-Аминоантипирин, пероксидаза, глюкозооксидаза, 1,7-дигидроксинафталин	—	Растворы	12
Глюкозооксидаза, пероксидаза, *о*-толидин, карбоксиметилцеллюлоза	1–40	Кровь	13
Глюкозооксидаза, пероксидаза, *о*-толидин, поливинилацетат, триацетатцеллюлоза	1–40	Кровь	14
Глюкозооксидаза, пероксидаза, *п*-диэтиленфенилендиамин	1–40	Кровь, плазма	15
Глюкозооксидаза, пероксидаза, аскорбат натрия, *о*-толидин	1–10	Моча	16, 17
Глюкозооксидаза, липаза, пероксидаза, 1-нафтол, фосфаты	($c_{мин}$ = 250 мг/л)	Растворы	18

допускающей массовое производство [9], устойчивой и простой в калибровке, оперирующей с малыми количествами неразбавленной цельной крови и одноразовой. Система также должна быть небольшого размера.

Некоторые примеры определения глюкозы приведены в табл. 10.1. В основном в качестве матрицы используют фильтровальную бумагу, импрегнированную реагентами, а содержание глюкозы оценивают визуально.

Для устранения влияния компонентов крови используют различные дополнительные приемы. Например, для исключения влияния эритроцитов на тест-полоску предварительно наносят декстран с молярной массой $(1–5) \cdot 10^4$ [19]. Он препятствует проникновению эритроцитов в зону с реагентами на глюкозу. Мембрану из нейлона помещали в нитратный буферный раствор, содержащий ЭДТА, глюкозооксидазу, пероксидазу, 20 мас. % декстрана с молярной массой $4 \cdot 10^4$ и тартразин, высушивали, затем помещали в раствор *о*-толидина и 3,3′,5,5′-тетраметилбензидина в метаноле и использовали как тест-полоски на глюкозу в крови.

С целью одновременного раздельного определения глюкозы и олигосахаридов использовали полоски, на один конец которых наносили реагенты для определения глюкозы, а на другой конец — фермент

на олигосахарид. Полоски из ацетата целлюлозы или полиэтилентерефталата покрывали: слоем толщиной 10 мкм раствором, содержащим инвертазу, мутаротазу, дихлорид толуидина и ацетат хрома (III). Затем наносили слой 8 %-ного раствора желатина, содержащего глюкозооксидазу, пероксидазу, 1-(4′-фенокси-3′-сульфофенил)-3-стеарил-4-изопропилпиразолон-5-N-бутил-N-(4-сульфобутил)-1,4-фенилендиамин и ацетат хрома (III) [20]. После высушивания тест-полоски использовали для определения сахарозы в присутствии глюкозы; сахароза определению глюкозы не мешала.

Описано приготовление и применение пористой мембраны из додецилбензолсульфоната натрия [21], из смеси сложного эфира, поливинилового спирта [22], крахмала, сополимеров акриловой кислоты и других компонентов на носителе $Ca_3(PO_4)_2$ или гидроксиапатите [23]. Очень сложные смеси реагентов предложены для тестирования глюкозы в крови на носителе из пластмассы, ламинированной TiO_2 [24], или из полиамида [25].

Тест-полоски ГЛЮКОДИАГНОСТИК (ТОО Фармацевтический центр) предназначены для визуального по цветной шкале экспресс-определения глюкозы в моче. Они представляют собой полоску пластика с закрепленным на ней чувствительным элементом желтого цвета. Диапазон определяемых содержаний глюкозы в моче 0,1–2 %. Полоски (50 штук) упакованы в пенал. Для обследования используют свежесобранную мочу (не более 2 ч до анализа). Полоски, вынутые из пенала, но не использованные, теряют реакционную способность через 4 ч, чувствительны к солнечному свету и влаге.

Диагностические тест-полоски Глюкохром Д (ГосНИИ биологического приборостроения) позволяют в течение 2–3 мин обнаружить 1–44 мМ глюкозы в капиллярной крови, наносимой на полоску. Эта же фирма совместно с фирмами Бёрингер-Манхайм (Германия) и «Электроника-77» (Венгрия) выпускает глюкометр «Деконт-3», адаптированный к тест-полоскам Глюкохром Д. За 2–3 мин прибор определяет 1,5–25 мМ глюкозы в крови. Прибор и тест-полоски работают на принципе фотометра, что позволяет оператору при желании сравнить получаемые на дисплее прибора результаты с цветовой шкалой, прилагаемой к пеналу с тест-полосками. ГосНИИ биологического приборостроения выпускает компактный прибор (130 × 52 × 18 мм, вес 200 г) для определения 2,2–25 мМ глюкозы в крови. В комплект входят тест-полоски Глюкохром Д и ланцет для прокалывания пальца. Прибор очень экономичен: срок службы при одной заправке батареи не менее 3 лет.

Хорошие метрологические характеристики получены при использовании рефлектометра для тест-полос Auto-Analyser® (Technicon Co., Tarrytown, New York) [26].

Об использовании рефлектометров различных фирм сообщено в работах [27, 28]. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,122 [27].

Недавно был разработан миниатюрный одноразовый амперометрический сенсор для определения глюкозы в сыворотке крови на основе электрополимеризованной полипиррольной пленки [8]. В качестве субстрата биосенсора использована промышленно производимая трехэлектродная система, собранная на плоском корундовом керамическом основании. Рабочий платиновый электрод модифицировали электрогенерированной переокисленной полипиррольной пленкой. В качестве фермента использовали глюкозооксидазу. Объем образца, требуемый для анализа, составляет всего 50 мкл. Один из двух разработанных сенсоров можно использовать для проточно-инжекционного определения глюкозы.

АО «ДИАплюс» выпускает наборы для определения глюкозы в моче Селф-Стик 10L, Селф-Стик 4, Селф-Глюкето, Селф-Глюкоза.

10.2. Тесты на холестерин

В лабораторных условиях холестерин определяют с использованием ферментативной колориметрической реакции и автоматического анализатора. При этом для анализа используют цельную кровь, плазму, либо сыворотку. Ясно, что этот способ не пригоден для тестирования холестерина в домашних условиях и не профессионалами-аналитиками, а предполагаемыми пациентами. Поэтому создание тест-средств и тест-реакций по-прежнему актуально [29]. В 1985 г. Национальный институт здоровья США (National Institute of Health) разработал программу национального образования по проблеме холестерина (NCEP). Одни из первых тесты на холестерин (AccuMeter®) стала выпускать фирма ChemTrak (Diagnostics, USA) [10].

Тест-устройство включало фильтр из стеклянного волокна в сочетании с микропористой мембраной. Плазма фильтровалась через фильтр на хроматографическую бумагу определенной толщины с известным объемом удерживаемой жидкости. Например, при нанесении 5 мкл плазмы относительное стандартное отклонение ее объема на фильтре не превышало 0,02. Бумагу помещали в пластиковый пакет внутрь кассеты для насыщения в течение 1 мин. Там проходила реакция с бумагой, импрегнированной ферментом на холестерин, и затем ее приводили в контакт с индикаторной полоской, смоченной лейкоформой реагента. После этого наблюдали появление пурпурной окраски.

Для определения холестерина в плазме или сыворотке крови предложено устройство autoHDL™ (Pointe Scientific, Inc., Michigan, USA). Оно содержит набор из трех реагентов: реагент 1 содержит полианион и полимер в жидкости, реагент 2 — детергент в жидкости, реагент

3 — лиофилизованный порошок холинэстеразы, холестериноксидазы или пероксидазы хрена. Устройство позволяет определять липопротеины высокой плотности на фоне липопротеинов низкой плотности. Нераспечатанное устройство при температуре 2–8° С хранится длительное время, в распечатанном виде — не более 3 недель. Устройство, по нашему мнению, можно применять только в лабораториях, поскольку пробоподготовка включает центрифугирование. Относительное стандартное отклонение $< 0{,}015$ при анализе свежей охлажденной крови и $< 0{,}038$ при анализе крови, хранившейся 20 дней. В качестве реагентов используют смесь 4-аминоантипирина и фенола, образующих при действии H_2O_2 хинонимин красного цвета, имеющий максимум светопоглощения при 500 нм.

Фирма выпускает много реагентов для определения холестерина и других компонентов и набор стандартных образцов сравнения.

Тестовый вариант без центрифугирования пробы включает дополнительно декстрансульфат магния (молекулярная масса $5 \cdot 10^4$), который осаждает липопротеины очень низкой и низкой плотности, оставляя в растворе липопротеины высокой плотности [30]. Реагент устойчив в течение 90 суток при 2–8° С. В качестве осадителя можно использовать также полиэтиленгликоль. Препарат устойчив при хранении в условиях комнатной температуры.

Йоцуянаги с сотр. [31] разработали простой визуальный колориметрический очень чувствительный метод определения холестерина в моче с использованием мембранного фильтра. Окрашенный в зеленовато-желтый цвет мембранный фильтр сразу же после фильтрования пробы раствора, содержащего также бромхлорфенол голубой, и высушивания при 60° С в течение 10 мин, изменяет цвет на темно-синий. В присутствии холестерина образуется ионный ассоциат с избытком реагента, который сорбируется на мембранном фильтре и при высушивании приобретает синий цвет двухзарядного аниона красителя.

Видимо, холестерин определять труднее глюкозы из-за меньшей селективности имеющихся на него тест-средств. Поэтому в набор реагентов для тестирования холестерина вводят много компонентов, например, ферменты — липопротеинлипазу, холестеринэстеразу, холестериноксидазу, пероксидазу; компоненты буферного раствора — KH_2PO_4, $Na_2B_4O_7$; хромогенные реагенты — лейко-форму красителя и $K_4[Fe(CN)_6]$; модификаторы матрицы, изолирующие отдельные компоненты (желатин, полиэтилентерефталат, полиэтиленгликоль с молекулярной массой $5 \cdot 10^4$). Матрицы также сложнее: это могут быть волокна метилцеллюлозы, ткань, мембрана из ацетата целлюлозы, TiO_2 [33, 34].

Определению холестерина в крови при клинических анализах посвящены работы [35–37] и монография [38].

10.3. Другие медицинские применения

При клиническом анализе крови и мочи определяют не только глюкозу и холестерин. Так, при анализе крови определяют гемоглобин, лактаты, активность холинэстеразы. При анализе мочи определяют ее плотность, pH, белок, кетоновые тела, билирубин, уробилиноген, следы крови, гемоглобин, фенилкетоны, α-амилазу, лейкоциты, аскорбиновую, молочную кислоты, нитрит, хлорид и медь (II). Для всех этих компонентов разработаны тест-методы [38]. Рассмотрим некоторые из них.

Тест на белки в моче является следующим по важности после тестирования на глюкозу. Еще в 1827 г. Брайт провел первую корреляцию между содержанием альбумина в моче и недостаточностью функции почек. Он коагулировал белки мочи добавлением разных кислот и использовал турбидиметрию как метод контроля. Наилучшие результаты для депротеинизации и коагуляции белка дали тесты с сульфосалициловой кислотой.

Таблетки с сульфосалициловой кислотой Bumintest® как первый тест на белок в моче стала в 1950 г. выпускать фирма Ames Co. В основу действия таблетки положена реакция Брайта. Искажать результат могут метаболиты толбутамида, γ-глобулин и моча с высоким pH. Тест Albustix® той же фирмы использует реакцию калиевой соли этилового эфира тетрабромфенолфталеина с альбумином мочи при действии уксусной кислоты. Синий цвет раствора реагента при введении уксусной кислоты в присутствии альбумина изменяется на зеленый, а при избытке альбумина — на желтый. Тест позволяет обнаружить по 0,5 мкг альбумина, казеина, гемоглобина, клупеина, салмина, 1 мкг глиадина, 5 мкг эдестина. Тест-методы на белок в моче рассмотрены в монографии [38].

Для определения нитрита в моче используют реакцию Грисса (Nitur-Test®, Boehringer-Mannheim). Диазотированную сульфаниловую кислоту можно сочетать с N-амино-3-гидроксипиридином [39] или 3-гидрокси-1,2,3-тетрагидробензохинолином.

При тестировании pH имеют в виду, что для мочи он изменяется в диапазоне 4,5–8,0 (норма pH 5–6), повышение до pH 7–8 свидетельствует о возможности заболевания. В первых тестах на pH мочи использовали лакмусовую бумажку. Сейчас используют полоски бумаги, смоченные смесью метилового красного и бромтимолового синего, изменяющие окраску из оранжевой в синюю в диапазоне pH 5–9.

Для тест-определения хлоридов в моче используют тест-полоски, смоченные комплексом серебра с 2-(2-тиазолилазо)-*n*-крезолом [40], полученным в среде 2-(N-морфолин)этансульфоната и метанола в присутствии гуммиарабика.

Для тестирования меди в моче рекомендованы, в частности, тест-полоски, содержащие 4-(3,5-дибром-2-пиридилазо)-N, N-диалкиланилин, аскорбиновую кислоту, ПАВ и буферные вещества (pH 4,5–7,5) [41, 42].

Таблица 10.2

Тесты на компоненты при анализе медицинских объектов

Объект анализа	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Индикаторная система, реагент	Литература
Моча	Белок	0–100	Октагалогенсульфофталеин, полиэтиленгликоль	44
		0–100	Антитела против белка, метка	45
	γ-Глутамилтранспептидаза	—	*п*-Нитроанилин	46
	Лактаты	0,4 мМ	Дихлориндофенол, лактатдегидрогеназа	47
	Уробилиноген	—	4-Диметиламинобензальдегид, бриллиантовый голубой, $CuSO_4$, тартрат калия, фенол	17, 48
Слюна	Хлорид-ион	$c_{мин}$ = 2 мг/л	Ag_2CrO_4	49
Жидкости организма	То же	30–6000	Ag_2CrO_4	50, 51
	pH	pH 7–10	Фенолфталеин	52
	Гемоглобин	—	3,3′,5,5′-Тетраметилбензидин	53
	Каталаза	—	Пероксидаза, *о*-толидин, глюкозооксидаза, глюкоза	54
	γ-Глутаминтранспептидаза	—	*п*-Нитроанилин	46
	Мочевина	—	Бриллиантовый желтый, уреаза	55

Тест-реагент на кальций, применяемый для тестирования жидкостей тела, содержит 3,3-бис[ди(карбоксиметил)аминометил]-*о*-крезолфталеин как хромогенный реагент, 8-гидроксихинолин-5-сульфокислоту для маскирования магния и натриевую или калиевую соль 3-циклогексиламино-1-пропансульфокислоты для поддержания pH [43].

Некоторые тесты, отсутствующие в монографии [38], приведены в табл. 10.2.

ЗАО «ДИАплюс» выпускает наборы тест-полосок для полуколичественного определения в моче лейкоцитов, pH, кетоновых тел, уробилиногена, нитритов, скрытой крови, билирубина (Селф-Стик 10L); скрытой крови и pH (Селф-Стик 4); кетоновых тел (Селф-Глюкето); для диагностики мочекаменной болезни и определения состава камнеобразующих солей (Комплект Литос). То же объединение выпускает наборы тестов на аллергены помещений, пыльцевые, пищевые групп В и С, плесневые грибки (Топ Скрин) и иммунодоты. Пищевые аллергены группы С могут быть в сельдерее, томатах, моркови, лесном орехе, креветках, крабах, рыбе, а аллергены группы В — в коровьем молоке, яйцах, арахисе, пшенице, сое. Для анализа можно использовать сыворотку и плазму крови.

ГосНИИ биологического приборостроения выпускает приборы для полуколичественного определения биохимических показателей мочи человека с помощью тест-полосок «Политест». Продолжительность определения 10 показателей (белок, билирубин, глюкоза, кетоны, нитраты, эритроциты, лейкоциты, pH, уробилиноген, плотность) не превышает 2 мин. Прибор питается от сети 220 В, удобен для работы в экстремальных условиях (полевые военные госпитали, анализы при стихийных бедствиях, служба скорой помощи).

10.4. Контроль лекарственных препаратов

Пезза и соавт. [56] писали, что в 1998 г. бразильцы были шокированы известиями о потоке фальсификаций обычных проданных лекарств. Сначала обнаружили обман с некоторыми противозачаточными средствами и препаратами для лечения рака простаты (оказалось, что действующие компоненты были полностью заменены пшеничной мукой), а также с антибиотиками, которые не давали никакого терапевтического эффекта. Чуть позже поняли, что фальсификация достигла широкого размаха — ее обнаружили по отношению почти ко всем типам фармацевтических препаратов. Даже самые распространенные или простые лекарства, твердые и жидкие, например включающие дипирон, привлекли обманщиков. Положение вещей радикально не изменилось и после этих разоблачений — и не только в Бразилии. Авторы статьи полагают, что подобная ситуация имеет место и в США, и в Европе.

Отсюда необходимость в разработке быстрых, простых, дешевых, пригодных для массового применения, но одновременно чувствительных и надежных тестов на медицинские препараты, в частности на тот же дипирон.

Для обнаружения этого вещества авторы [56] использовали предложенный Ф. Файглем тест на пирамидон — 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламино-5-пиразолон, являющийся близким аналогом дипирона (натриевая соль 1-фенил-3,3-диметил-4-метиламинометансульфонат-5-пиразолона). Тест Файгля был адаптирован к новой задаче, так, чтобы его можно было осуществить в обычной аптеке без специальной подготовки.

Использована следующая методика. Очень небольшую порцию порошка (приблизительно 1 мг) помещают в микропробирку или на пластинку для капельных реакций вместе с 10–15 мг двунатриевой соли хромотроповой кислоты. Добавляют каплю концентрированной серной кислоты, а к полученной суспензии — каплю воды. Смесь самопроизвольно вскипает, так как образовалась саморазогревающаяся система, и немедленное появление окраски указывает на присутствие дипирона. Окраска может быть от интенсивной ярко-синей до красно-фиолетовой в зависимости от количества дипирона в пробе. Если дипирона мало, желательно провести холостой опыт. В случае жидких препаратов прибавляют каплю концентрированной серной кислоты к 10–15 мг двунатриевой соли хромотроповой кислоты. Затем к этой смеси добавляют каплю испытуемого раствора. Предел обнаружения — 125 мкг дипирона и для твердых, и для жидких препаратов.

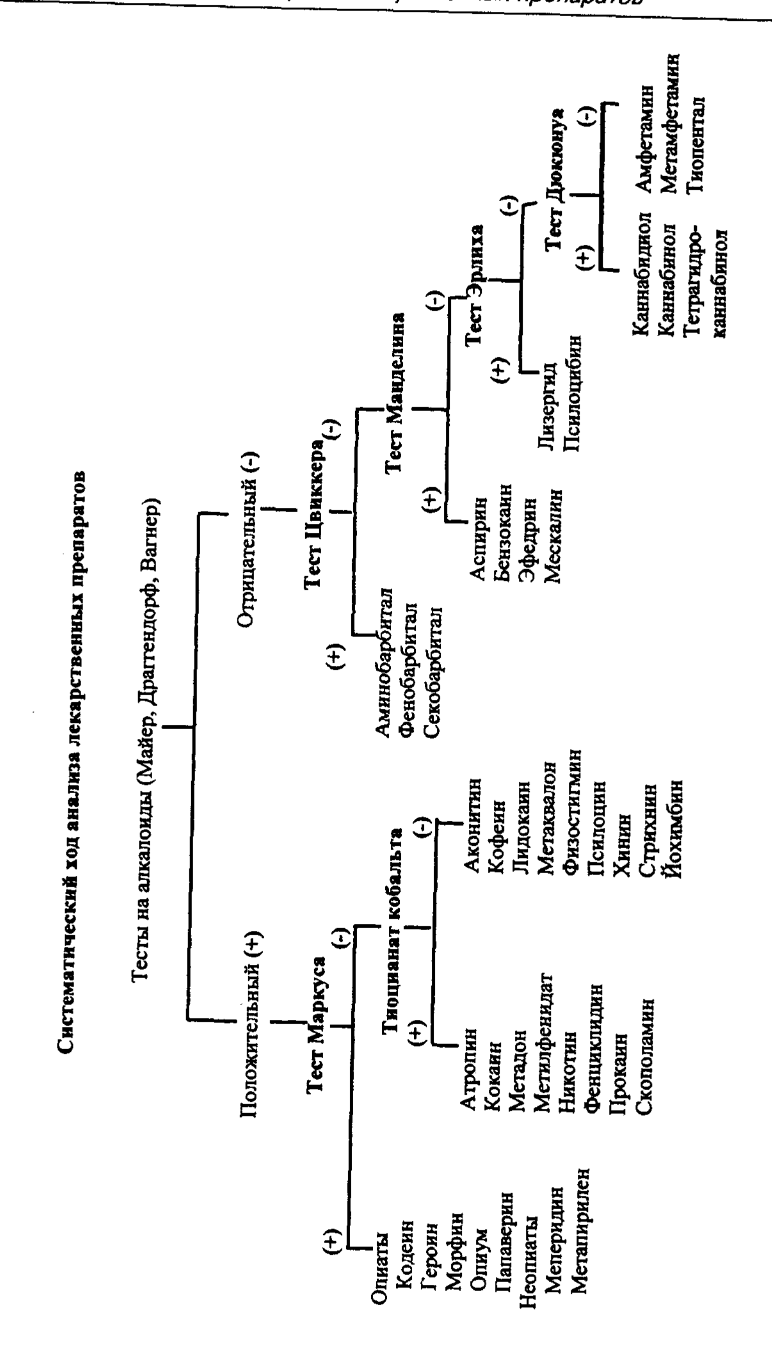
Тест селективный, очень многие лекарства и вещества-наполнители не мешают; мешают пирамидон, уротропин, диазепам, гидрохлориды гуанина и тетрациклина. Тест можно превратить в количественный метод с регистрацией визуальной или с помощью простого рефлектометра.

Разработка селективных тест-методов обнаружения лекарств, в том числе в случаях злоупотребления ими, в таких сложнейших объектах, как моча, кровь, ткани животных организмов, весьма актуальна, особенно если учесть неустойчивость ряда лекарств in vivo и использование комбинированных лекарств, включающих несколько компонентов.

В результате тестирования 43 наиболее используемых лекарств с помощью 9 различных реагентов предложена классификация лекарств [57].

1. *Алкалоиды.* Атропин, кодеин, гидрохлорид кокаина, фосфат кодеина, сульфат эфедрина, героин, лизергид, гидрохлорид мескалина, сульфат морфина, салицилат никотина, псилоцин, псилоцибин, сульфат хинина, гидробромид скополамина, стрихнин, гидрохлорид йохимбина.
2. *Соединения, дающие положительную реакцию, используемую для алкалоидов.* Гидрохлорид лидокаина, меперидин, гидрохлорид метадона, гидрохлорид метапирилена, метаквалон, гидрохлорид метилфенидата, гидрохлорид пентазоцина, гидрохлорид фенциклидина, напсилат пропоксифена.
3. *Барбитураты.* Аминобарбитал, фенобарбитал (Na-соль), секобарбитал.
4. *Амфетамины.* Сульфат амфетамина, гидрохлорид метамфетамина.
5. *Смесь лекарств.* Аспирин, бензокаин, каннабидиол, каннабинол, дифенилгидантоин (Na-соль), глютетимид, мепробамат, тетрагидроканнабинол.

Систематический ход анализа приведен на схеме.



Ниже приведены способы приготовления тест-реагентов.

Реагент Майера. Растворяют 0,63 $HgCl_2$ и 2,5 г KI в воде и разбавляют водой до 100 мл.

Реагент Драггендорфа. Реагент А. Растворяют 0,85 г $Bi(NO_3)_3$ в 50 мл 20%-ной CH_3COOH. Раствор Б. Растворяют 8,0 г KI в 20 мл воды. Смешивают 5 объемов раствора А и 2 объема раствора Б. Для приготовления рабочего раствора 10 мл смеси растворов А и Б разбавляют водой до 100 мл.

Реагент Вагнера. Смесь 1,27 г I_2 и 2 г KI растворяют в воде и разбавляют водой до 100 мл.

Реагент Маркуса. Смешивают 10 мл конц. H_2SO_4 с 8–10 каплями 40%-ного раствора формальдегида; используют свежеприготовленный раствор.

Роданид кобальта. Готовят 2%-ный раствор.

Тест Цвиккера. Раствор А — 1%-ный раствор ацетата кобальта в метаноле; раствор Б — 5%-ный раствор изопропиламина в метаноле.

Тест Манделина. Прибавляют 1%-ный раствор NH_4VO_3 к конц. H_2SO_4 до оранжевого цвета.

Реагент Эрлиха. К 100 мл 0,2%-ного раствора *n*-диметиламинобензальдегида в 65%-ной H_2SO_4 прибавляют 0,2 мл 5%-ного раствора $FeCl_3$. Раствор неустойчив, необходимо готовить еженедельно.

Реагент Дюкюнуа. К 20 мл USP спирта прибавляют 5 капель ацетальдегида и 0,4 г ванилина. Реагент хранят в склянке со стеклянной пробкой в темном месте и прекращают использовать, если он стал темно-желтым.

Например, положительную реакцию с реагентом Майера из алкалоидов дают только героин и морфин, с реагентом Драггендорфа — кодеин, героин, морфин, с реагентом Вагнера — кофеин, героин, псилоцин. Ни с одним из указанных реагентов не дают положительной реакции эфедрин, лизергид, мескалин, псилоцибин. В то же время большинство неалкалоидов дают положительную реакцию с названными реагентами. Поэтому тестирование всех возможных лекарств включает использование всех названных выше тест-реагентов.

Подробные тесты на лекарства приведены в работе [57] и в монографии [38]. Здесь они приведены для подтверждения, что при тестировании используют широко распространенные реагенты. Часть тестов на наркотики рассмотрена в разделе 9.2.

Разработан систематический ход тестирования лекарств в моче [58].

Методы тестирования и определения лекарств рассмотрены в книгах [59–61].

Для тестирования фенотиазинов в растворах или порошках предложено несколько реакций [62]: окисление до катион-радикала ванадием (V) и каталитический эффект катион-радикала в реакции окисления

n-фенетидина ванадием (V). Реакции выполняют на стеклянной или пластмассовой пластинке в присутствии сульфосалициловой кислоты. Предел обнаружения 0,5 и 0,02 мкг фенотиазина в капле раствора для первой и второй реакций соответственно.

$$\text{Фенотиазин}(R_{10}, R_2) + V(V) \longrightarrow \text{катион-радикал}(\overset{+}{N}, R_{10}, R_2) + V(IV)$$

$$H_5C_2O{-}C_6H_4{-}NH_2 + V(V) \longrightarrow H_5C_2O{-}C_6H_4{-}\overset{+}{N}H + V(IV) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_5C_2O{-}C_6H_4{-}N{=}C_6H_4{=}O$$

Для определения барбитуратов предложена реакция, основанная на разрушении барбитуратами окрашенного ионного ассоциата дифенилкарбазоната меди (II) с хромазуролом S [62].

Вероятно, тест на NO_3^-, основанный на его восстановлении до NO_2^-, диазотировании риванола и его азосочетании с фенолами, можно использовать и для тестирования риванола [63].

Тест на барбитураты с реагентом Цвиккера [57]. К нескольким миллиграммам лекарства (или остатку после упаривания воды, в которой растворено лекарство) прибавляют несколько капель реагента Цвиккера (раствор А), а затем несколько капель раствора Б. В присутствии барбитуратов появляется сине-фиолетовое окрашивание. Эту реакцию дают амобарбитал, натриевая соль фенобарбитала и секобарбитал.

В некоторых модификациях теста для подщелачивания и повышения селективности при тестировании барбитуратов и гидантоина вместо изопропиламина используют 2,6-диметилморфолин, циклогексиламин или изобутиламин [64–66].

К 1–2 мл 1%-ного этанольного раствора $[Co(NH_3)_2]^{2+}$ прибавляют 1–2 мл тестируемой пробы, растворенной в этаноле, и 1–2 гранулы NaOH. В присутствии барбитуратов появляется синее окрашивание. Положительную реакцию дают также беметрид, глютетимид, фенитоин и примидон. При замене NaOH на LiOH она становится селективной на барбитураты.

Для тестирования барбитуратов в моче 50 мл мочи подкисляют 10%-ной H_2SO_4 до pH 4–5, экстрагируют 50 мл эфира, эфирный слой промывают водой, упаривают досуха, остаток растворяют в 1 мл хлороформа, прибавляют 2 капли 1%-ного раствора LiOH в метаноле. В присутствии барбитуратов образуется синее кольцо.

Для определения $10^{-4}-10^{-2}$ М биогенных аминов (триптамин, серотонин, тирамин, дофамин, норадреналин) используют бумажные тест-полоски, импрегнированные нитротетразолием голубым и дезаминирующей моноаминооксидоредуктазой [67].

Часть тестов на лекарства-наркотики приведена в разделе 9.2 (обнаружение наркотиков).

Литература к главе 10

1. *Wershub L.* Urology from Antiquity to the Twentieth Century. St Louis: Green, 1970, 139.
2. *Zipp A., Hornby W. E.* // Talanta, 1984, **31**, 863.
3. *Maumene M.* // Compt. Rend., 1850, **30**, 314.
4. *Oliver G.* // Lancet, 1883, **1**, 858.
5. *Free A. H., Adams E. C., Kercher M. L., Free H. M., Cook M. H.* // Abstr. Intern. Cong. of Clinical Chem., New York, 1956, 236.
6. *Comer J. P.* // Anal. Chem., 1956, **28**, 1748.
7. *Barham D., Trinder P.* // Analyst, 1972, **97**, 142.
8. *Quinto M., Losito I., Palmisano F., Zambonin C. G.* // Anal. Chim. Acta, 2000, **429**, 9.
9. *Alvarez-Icaza M., Bilitewski U.* // Anal. Chem., 1993, **63**, 525A.
10. *Svoboda V., Hrboticka E., Sedlinska B.* Czech. Pat., 260408, 1989.
11. *Barham D., Trinder P.* // Analyst, 1972, **97**, 142.
12. *Arai F., Yazawa K., Takeuchi H., Kitajima M.* US Pat. 4783315, 1988.
13. *Филиппов А. П., Мельник И. К., Яцимирский К. Б., Комиссаренко В. П., Ефимов А. С.* АС СССР 1155944. БИ 1985, № 18.
14. *Филиппов А. П., Мельник И. К., Ефимов А. С., Яцимирский К. Б., Комиссаренко В. П., Синявская О. И.* АС СССР 1269021. БИ 1986, № 41.
15. *Mueller-Frohne M., Aumann J., Neumann B., Ullman H., Kies J., Mueller A., Scholz M.* GDR Pat 237678, 1986.
16. *Tanaka H.* Jp Pat. 05–03799, 1993.
17. *Ito H.* Jp Pat. 05–223812, 1993.
18. *White W.* Eur. Pat. 25227, 1981.
19. *Maddox C. B.* US Pat. 5212060, 1993.
20. *Herrmann W., Weise H., Plaschnik D., Hilderband G.* Ger. Pat. 294344, 1991.
21. *Hildebrand K., Wehling K., Pudleiner H., Engelhard H.* Eur. Pat. 407800, 1990.
22. *Macho H., Lerch R., Harttig H., Zimmer V.* Eur. Pat. 571940, 1993.
23. *Tsuji Noboyuki, Oka Motohiro.* Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 0349695, 1991.
24. *Taya Keiko, Kurosaki Kazuko.* Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03152463, 1991.
25. *Kiser E. J., Rice E., Tomarro M. F.* Eur. Pat. 41567, 1991.
26. *Vickers M. K.* // Med. Lab. Technol., 1973, **30**, 235.
27. *Forest J. C., Rousseau F., Talbot J., Douville P., Gosselin M.* // Clin. Chem. (Winston-Salem, NC), 1987, **33**, 2312.
28. *Hunt J. A., Alojado N. C.* // Diabetes Res. Clin. Pract., 1959, **7**, 51.

29. *Noble D.* // Anal. Chem., 1993, **65**, 1037 A.
30. Product Catalog Pointe Scientific, Inc., 1998–1999.
31. *Yotsuyanagi T., Kaneko E., Ishihara M., Ishida A., Deduchi Y., Mizuguchi H., Yoshimoto K.* 10-th Russian-Japanese Joint Symposium on Anal. Chem., Moscow and St. Petersburg, Russia, 2000, Book of Abstrs., p. 44.
32. *Allen M. P., Delizza A., Ramel U., Jeong H., Singh P.* // Clin. Chem. (Winston-Salem, NC), 1990, **36**, 1591.
33. *Yoshihiko M., Kaoru T., Naofum H.* Eur. Pat. 571940, 1993.
34. *Rothe A., Eikmeier H.* Ger. Offen DE 4001155, 1991.
35. *Allen M. P., Jeong H. J.* Eur. Pat. 441325, 1991.
36. *Patel P. J., Allen M. P., Singh P.* US Pat. 5215886, 1993.
37. *Aronowitz J. L.* PCT Int. Appl., WO 94/12879, 1994.
38. *Jungreis E.* Spot Test Analysis / Ed. J. D. Winefordner. New York a. o.: John Wiley and Sons, 1997.
39. *Garg B. S., Mehta Y. L., Katyal M.* // Talanta, 1976, **23**, 71.
40. *Tobari Jinen.* Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02134567, 1990.
41. *Umezawa Takehiko, Akiyoshi Yasushi.* Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04110663, 1990.
42. *Umezawa Takehiko, Akiyoshi Yasushi.* Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05999929, 1993.
43. *Tanako Mitsutoshi, Okanoe Yutaka.* Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02136746, 1988.
44. *Риттерсдорф В., Вернер В., Рей Х.-Г., Рикманн П.* АС СССР 635501. БИ 1978, № 42.
45. *Kutter D., Thoma J., Kremer A., Hansen S., Carl R.* // Eur. J. Clin. Chem. and Clin. Biochem., 1995, **33**, 243.
46. *Szewszuk A., Mulezuk M.* Pol. Pat. 84464, 1976.
47. *Gist-Brocades N. V.* Ger. Pat. 2831083, 1979.
48. *Yasuda Sh.* Jpn. Pat. 59–148868, 1984.
49. *Emrich H. M.* Ger. Pat. 2631864, 1978.
50. *Sloan J. M., Beevers G., Baxter F. E.* // Clin. Chem., 1984, **30**, 1705.
51. *Figg J. M.* // Concrete, 1975, № 9, 38.
52. *Jaunakais I.* US Pat. 5620658, 1997.
53. *Watakabe M.* Jp. Pat. 01–65453, 1989.
54. *Gronberg A. M.* Ger. Pat. 2727347, 1977.
55. *Kallies K. H.* Ger. Pat. 2843485, 1979.
56. *Pezza L., Tubino M., Melios C. B., Pezza H. R.* // Anal. Sci., 2000, **16**, 313.
57. *Masoud A. N.* // Pharm J. Sci., 1975, **64**, 841.
58. *Clarke E. G. C.* Isolation and Identification of Drugs. London: Pharmaceutical Press, 1975, v. 2.
59. *Dale G.* Analytical Aspects for Drug Testing. New York: John Wiley and Sons, 1989.
60. *Gough T. A.* (*Editor*). Analysis of Drugs of Abuse. New York: John Wiley and Sons, 1991.
61. Chemical Spot Test Kits for Preliminary Identification of Drugs of Abuse. Washington: US Dept. of Justice, 1978.
62. *Панталер Р. П., Гайдук О. В., Гудзенко Л. В., Бланк А. Б.* // Тез. докл. Всеукр. Конф. по аналит. химии. Харьков, 2001, 164.

63. *Панталер Р. П., Ивкова Т. И.* АС СССР 1628697. БИ 1993, № 16.
64. *de Faubert Maunder M. J.* // Analyst (London), 1975, **100**, 878.
65. *Bult A., Klasen H. B.* // Pharm. Weekbl. Ned., 1974, **109**, 389.
66. *Schmidt F.* // Dtsch. Apoth. Ztg., 1978, **113**, 443.
67. *Буданцев А. Ю., Литвинова Е. Г., Ковалева М. А.* // Журн. аналит. химии, 1997, **52**, № 5, 539.

Глава 11

Различные применения

Есть ряд не упоминавшихся выше областей использования тест-систем. Две из них — определение благородных металлов на пробирном камне и применение для учебных целей — кратко рассмотрены в этой главе.

11.1. Определение золота и серебра на пробирном камне

Испытание на пробирном камне изделий из золота известно с древности. По-видимому, первое упоминание о таком способе оценки содержания золота содержится в работе Теофраста (372–287 гг. до н. э.) «О камнях». Метод применялся в течение веков. В начале XVI в. он был усовершенствован: были введены «образцы сравнения» — 23 иглы с разным содержанием золота, от 1 до 23 каратов, дополнительная игла изготовлена из чистого золота.

11.1.1. Методика тестирования

Для опробования изделий из золота на поверхность пробирного камня наносят испытуемым изделием или сплавом однородно-плотную полоску длиной 15–20 мм и шириной 2–3 мм. Рядом наносят такую же полоску пробирной иглой из золота, подходящей по пробе, а для золота одинаковой и по цвету. Нанесенные полоски смачивают поперек стеклянной палочкой с соответствующим реактивом для золота и внимательно наблюдают за его действием в течение 15–20 с. Затем реактив осторожно снимают с камня фильтровальной бумагой, окончательно обсушивают и сравнивают действие реактива на полосках пробирной иглы и испытуемого изделия или сплава. По интенсивности окраски пятна (осадка), образовавшегося на полоске испытуемого сплава в сравнении с окраской пятна на полоске пробирной иглы, судят о пробе золота. Совпадение интенсивности пятен свидетельствует о совпадении количественного состава.

Если пятно (осадок) на полоске испытуемого изделия или сплава темнее пятна (осадка) на полоске пробирной иглы, испытуемое изделие или сплав по пробе выше пробирной иглы.

Метод имеет преимущества перед другими, требующими растворения образца: он быстр, сравнительно прост в использовании, при опробовании на пробирном камне сплавы и изделия почти не подвергаются порче. Метод позволяет не только качественно, но и количественно определить содержание золота, серебра, платины в сплавах и изделиях. Правильность метода достаточно высока: при опробовании золота 583 пробы отклонение составляет от 2 до 5 проб.

11.1.2. Пробирный камень и пробирные иглы

Пробирный камень по минералогическому составу относится к кремнистым сланцам, окрашен в черный цвет, имеет ровное мелкозернистое строение без прослоек кварца и трещин, достаточно тверд, обеспечивает получение сплошных полосок из драгоценных металлов одинаковой плотности. Он химически устойчив и не поддается действию минеральных (HNO_3, HCl, H_2SO_4) кислот и их смесей.

Таблица 11.1

Состав пробирных игл, применяемых для испытания золотых изделий и сплавов на пробирном камне (в %)

Золото	Серебро	Медь	Золото	Серебро	Медь
	Иглы 375 пробы			Иглы 750 пробы	
37,5	62,5	—	75,0	25,0	—
37,5	50,0	12,5	75,0	18,7	6,3
37,5	37,5	25,0	75,0	12,5	12,5
37,5	25,0	37,5	75,0	6,2	18,8
37,5	12,5	50,0	75,0	—	25,0
37,5	—	62,5		Иглы 833 пробы	
	Иглы 500 пробы		83,3	8,3	8,4
50,0	50,0	—		Иглы 916 пробы	
50,0	40,0	10,0	91,6	4,2	4,1
50,0	30,0	20,0		Иглы 958 пробы	
50,0	20,0	30,0	95,8	4,2	—
50,0	10,0	40,0	95,8	2,1	2,1
50,0	—	50,0	95,8	—	4,2

Пробирные иглы представляют собой сплавы золота, серебра и платины определенной пробы, в различных комбинациях, строго определенного состава. Золотые иглы обычно изготовляют из сплавов золото — серебро — медь, реже золото — серебро или золото — медь. Для испытания золотых изделий применяют иглы следующих проб: 333, 375, 500, 578, 583, 750, 900, 916 и 958. Дополнительно готовят иглы с промежуточным содержанием определяемого металла (табл. 11.1). Серебряные иглы изготовляют из сплавов серебро — медь следующих проб: 500, 550,

600, 650, 700, 750, 800, 875, 900, 916. Иглами 500 и 900 проб опробуют монетные сплавы, иглами 750, 800, 875, 916 проб — серебряные изделия, выпускаемые в России.

11.1.3. Реактивы

Для опробования золота применяют следующие реагенты.

Раствор хлорного золота; готовят растворением 23 г $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ в 1000 мл дистиллированной воды. Применяют для опробования изделий и сплавов не выше 583 пробы. Кислотные реактивы для изделий и сплавов 375–958 проб готовят в соотношениях, указанных в табл. 11.2.

Таблица 11.2

Состав кислотных реактивов для опробования изделий и сплавов золота (мл)

Проба золота	HNO_3, пл. 1,4	HCl, пл. 1,19	Вода
375	59,5	—	40,5
500	100,0	—	—
750	59,3	1,1	39,6
833	68,7	1,3	30,0
900	78,7	1,3	20,0
958	69,2	2,0	28,8

Хотя на пробирном камне опробуют изделия не только золотые, но и серебряные, и платиновые, в данной книге эти вопросы рассмотрены для примера только для золотых изделий и сплавов.

Раствор хлорного золота предназначен для опробования золотых изделий и сплавов не выше 583 пробы, как двойных сплавов золото — серебро или золото — медь, так и трехкомпонентной смеси золото — серебро — медь различного содержания по лигатуре. Этот реактив является наиболее чувствительным и дает характерные реакции при опробовании сплавов 583 и более низких проб.

Научно-технический центр «Техноком-АС» (Москва) разработал портативный прибор Gold Detector для определения золота в сплавах и изделиях из золота. Шкала прибора имеет 9 делений, соответствующих пробам золота от 300 до 750, прибор показывает наличие платины или полное отсутствие золота (Патент РФ 2057410).

11.2. Использование тест-средств в учебных целях

Одной из основных задач экологического образования является преодоление пассивного отношения учащихся к вопросам охраны природы и формирование их активной творческой позиции в решении проблем

защиты окружающей среды. Приобщение к отдельным этапам научных исследований, связанных с анализом объектов окружающей среды, способствует развитию индивидуальных способностей учащихся, их интереса к научной работе. Данные анализов, выполненных школьниками самостоятельно, являются для них самыми убедительными аргументами в пользу необходимости работы по оздоровлению окружающей среды.

Тест-системы служат прекрасным средством при обучении химии и экологии в школе и других образовательных учреждениях. Они удобны для использования в школьном химическом кабинете, для внеклассных занятий, экспедиций, экскурсий. Особенно ценны они для ознакомления учащихся с экологическим контролем, контролем пищевых продуктов, при обследовании рек, озер в экспедициях. Студенты нехимических факультетов университетов и других высших учебных заведений получают навыки простейших обследований почв, биообъектов, объектов минеральной природы.

В качестве примера можно указать учебные комплекты тест-средств, выпускаемые фирмой «Крисмас+» (Санкт-Петербург, Россия) — «Пчелка-У», «Пчелка-У/М» и «Пчелка-У/Хим». Так, с помощью набора «Пчелка-У» делаются следующие эксперименты:

- Экспресс-анализ загрязненности воздуха с помощью индикаторных трубок: определение оксидов азота, диоксида серы.
- Экспресс-определение паров аммиака с помощью безаспирационного теста.
- Экспресс-анализ загрязненности воды и водных вытяжек: определение активного хлора, pH, общего железа, нитратов и хроматов.
- Экспресс-анализ загрязненности почвы по водным вытяжкам: определение тех же компонентов, что и в воде.
- Экспресс-анализ солей, удобрений.
- Экспресс-определение нитратов в соках и фруктах.

Набор «Пчелка-У/Хим» используется также для определения карбонатов и гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов и общей жесткости воды. Вес комплектов «Пчелка» не превышает 3 кг, это один контейнер с ручкой, его размеры 330 x 170 x 160 мм. В комплекте 5 индикаторных трубок для анализа воздуха, тест-средства для анализа воды, предназначенные для проведения не менее 100 анализов на каждый предусмотренный набором параметр.

Фирмой «Крисмас+» предложен также комплект-практикум по экологии, предназначенный для проведения практических занятий и ориентированный на учащихся 9–11 классов общеобразовательных школ

и учреждений дополнительного образования. Комплект построен по модульному принципу. Он имеет в своем составе оборудование и принадлежности для выполнения практических работ по экологическому мониторингу, географии, химии, биологии с элементами экологии, а также необходимую учебно-методическую литературу.

Комплект-практикум охватывает предусмотренные практикумом по экологии [2] практические работы по следующим основным направлениям:

- Оценка состояния и загрязненности водных объектов с помощью тест-комплектов и тестов. Определяемые компоненты: органолептические показатели, pH, сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты, хлориды, растворенный кислород, нитраты, нитриты, общая жесткость, железо, хроматы, медь, калий, натрий, активный хлор и др.
- Оценка загрязненности атмосферного воздуха. Определение диоксида углерода, диоксида серы, оксидов азота, пыли, биоиндикация атмосферных осадков.
- Оценка состояния и загрязненности почвы. Определение pH, механического состава почвы, содержание солей в водной вытяжке.
- Оценка содержания нитратов в овощах, фруктах, соках, воде.

Модульное использование комплекта-практикума создает благоприятные возможности для проведения экспедиционных работ, полевых и выездных практик как по всем направлениям работ, так и по некоторым из них. При использовании комплекта-практикума совместно с такими приборами, как микроскоп, шумомер, люксметр, радиодозиметр, психрометр и др., школьниками и студентами могут выполняться работы по комплексной экологической оценке состояния окружающей среды.

Экология и охрана окружающей среды уже давно стали частью школьной программы обучения, особенно в рамках химии и биологии. Тест-наборы Aquamerck®и особенно Compact Laboratory являются идеальными средствами для иллюстрации экологических принципов и потенциальных последствий нашего вмешательства в окружающую среду. Тест-методики легко усваиваются школьниками, и ученики в течение короткого времени начинают активно участвовать в экспериментах и даже выполнять измерения самостоятельно.

Для демонстрации механизмов реакций и аналитических методов можно очень эффективно и с большим успехом использовать тест-наборы Aquamerck®. Кроме различных экологических аспектов, тест-наборы Aquamerck®можно использовать для иллюстрации других явлений, например, растворимости газов в жидкостях на примере кислорода.

Многие наборы Aquamerck®используются при обучении в техникумах; с их помощью можно легко объяснить сложные технические процессы и понятия. Компания Merck также выпускает школьный набор «Азот — важнейший элемент жизни» (“Nitrogen — a key element

10 Зак. 35

of life", Junger Verlag, Offenbach, в настоящее время можно приобрести только в Германии). На примере нитрата демонстрируются причины и потенциальные последствия экологических проблем, при этом происходит обучение ряду междисциплинарных предметов.

Компания Somerset Educational (ЮАР) предлагает комплекты лабораторного оборудования Microchem® для использования в курсах химии по программе средней школы. Предлагаются наборы реактивов для исследования воды MicroScience® Minilab, рассчитанные на анализ 100 проб.

Аналогичные комплекты выпускает фирма ЭКОТЕХ (Москва, Россия). Наборы включают реактивы для определения в полевых условиях железа (II), меди, общей и кальциевой жесткости, хлоридов, сульфатов, нитратов, сульфидов, фторидов в воде на уровне ПДК.

Для учащихся 9–11 классов общеобразовательных учреждений в рамках уроков экологии, химии, биологии, факультативных занятий и кружков Владимирский государственный университет (Владимир, Россия) предлагает комплект учебных пособий и набор необходимых тест-систем для анализа, объединенных темой «Мониторинг и охрана окружающей среды» [3]. В предлагаемом комплекте делается упор на получение учащимися практических навыков анализа объектов окружающей среды. Программа соответствует практикуму по экологии для общеобразовательных учреждений.

Тест-системы для анализа представляют собой реактивные бумаги, пропитанные определенными составами и реагирующие на присутствие того или иного компонента анализируемого объекта изменением цвета, длины окрашенной или обесцвеченной зоны тест-полосы. Тест-системы просты в использовании, не содержат канцерогенных компонентов, анализ с их помощью можно проводить в полевых, домашних и других внелабораторных условиях. Набор включает тест-системы (не содержат жидких и твердых реактивов), шприцы, стеклянные флаконы и капельницу с 7 %-ной соляной кислотой. Инструкции по пользованию приведены на упаковке. Одна упаковка тест-систем рассчитана на выполнение 50 анализов.

Наборы тест-систем укомплектовываются из числа разработанных, характеристики которых указаны в табл. 11.3.

С помощью тест-методов можно быстро установить факт наличия или отсутствия и примерное содержание вредного компонента в различных объектах.

Набор тест-систем был апробирован в полевых условиях:

- для обнаружения и определения содержания различных элементов в сточных, природных, питьевых и технологических водах, атмосферных осадках, почвах, продуктах питания, жидкостях организмов;
- для оценки степени очистки питьевой воды бытовыми фильтрами;
- для контроля очистки промышленных вод;

- для проведения полевых практик школьников по экологии, химии и биологии.

Таблица 11.3

Характеристика тест-систем полевого набора для анализа объектов окружающей среды

Определяемый компонент	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	Объект анализа
Алюминий	0,01–50	Питьевая вода
Аммоний	0,5–20	Природные и сточные воды, атмосферные осадки, почвы
Анилин	0,1–5	Сточные воды, воздух
Бромиды	1–500	Сточные воды, растворы
Витамин С	50–1000	Пищевые продукты
Железо	0,01–1	Природные воды, атмосферные осадки
Железо	0,1–40	Природные и сточные воды, атмосферные осадки, почвы
Общая жесткость	0,1–10; 1–20 мМ	Вода, атмосферные осадки
Иодиды	1–1000	Сточные воды
Кадмий	0,005–1	Природные воды
Кадмий	0,1–200	Сточные воды, почвы
КПАВ	0,01–1000	Сточные воды
Кислоты	0,1–100 мМ	Растворы
Медь	0,001–0,1	Природные воды и атмосферные осадки
Медь	0,1–100	Природные и сточные воды, атмосферные осадки, почвы
Мышьяк	0,05–3	Природные и сточные воды, атмосферные осадки, почвы
Никель	0,05–10	Природные и сточные воды, атмосферные осадки, почвы
Нитраты	40–800	Природные и сточные воды, почвы, пищевые продукты
Нитриты	2–60	Сточные воды, почвы, пищевые продукты
	0,05–5	Природные и сточные воды, атмосферные осадки
Общая кислотность	0,1–10 мМ	Сточные воды

Продолжение таблицы 11.3

Определяемый компонент	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	Объект анализа
Общая щелочность	0,1–10 мМ	Природные воды
pH	4–6 ед. pH	Атмосферные осадки
	4–8 ед. pH	Почвы
	6–8 ед. pH	Природные воды
Ртуть	0,005–1	Природные и сточные воды
	0,1–200	Сточные воды, почвы
Свинец	0,01–1	Природные и питьевые воды
	1–500	Сточные воды, технологические растворы
Серебро	0,005–1	Природные воды
	0,5–100	Сточные воды, технологические растворы
Сероводород	0,01–1	Сточные воды, растворы, атмосферные осадки
Сульфаты	10–800	Вода, атмосферные осадки
Тиоцианаты	1–500	Сточные воды, растворы
Фенол	0,05–5	Сточные воды
Фосфаты	1–50	Природные и сточные воды, почвы
	2–500	Сточные воды, почвы
Фториды	0,5–500	Природные и сточные воды, атмосферные осадки, почвы
Хлор активный	0,3–8	Питьевая и сточная вода
Хлориды	0,5–500	Природные и сточные воды, атмосферные осадки, почвы
Хром (VI)	0,05–500	Природные и сточные воды, атмосферные осадки, почвы
Цианиды	1–500	Сточные и технологические растворы
Цинк	0,01–1	Природные воды, атмосферные осадки
	0,1–200	Природные и сточные воды, почвы

С использованием набора тест-систем за период с 1994 по 2000 гг. учащимися общеобразовательных школ г. Владимира были выполнены следующие работы:

- Мониторинг качества воды в родниках и колодцах г. Владимира.

- Мониторинг качества воды р. Рпень.
- Оценка качества овощей и фруктов по содержанию в них аскорбиновой кислоты, нитратов и нитритов.
- Мониторинг качества водопроводной воды восточного района г. Владимира.
- Оценка степени загрязнения атмосферного воздуха в черте г. Владимира по содержанию тяжелых металлов в листьях растений.
- Оценка степени загрязнения атмосферного воздуха в черте г. Владимира по результатам химического анализа атмосферных осадков.
- Биогеохимический цикл азота в биосфере.

Результаты работ неоднократно докладывались на международных, всероссийских и областных олимпиадах школьников по экологии, где получали высокую оценку.

11.3. Литература к главе 11

1. Справочник пробирера / Сост. Е. А. Моренков. Под ред. Д. Г. Гребенкина. М.: Госфиниздат, 1953, 82.
2. *Алексеев С. В., Груздева Н. В., Муравьев А. Г., Гущина Э. В.* Практикум по экологии: Учебное пособие / Под ред. С. В. Алексеева. М.: АО МДС, 1996.
3. *Амелин В. Г.* Экология и промышленность России. Июль 1997, 43.

Глава 12

Заключение и перспективы

Упрощение и удешевление средств химического анализа — всегда благо, но решение многих аналитических задач пока требует сложных и дорогих методов и приборов. К счастью, успехи ряда областей химии, физики, электроники, а также математики обеспечивают возможность создания средств анализа, все более миниатюрных, недорогих и легких с точки зрения использования и в то же время сопоставимых по своим аналитическим характеристикам с современными инструментальными методами. Тест-системы, несомненно, могут быть отнесены к таким средствам.

Материалы этой книги показывают, что (1) потребность в тест-наборах весьма значительна, (2) уже создано много тест-систем разного типа и разного назначения, (3) в основе большинства тестов лежат чувствительные и селективные химические реакции и (4) результат анализа может быть получен либо визуально, либо путем простейших измерений (длина окрашенной зоны, число капель), либо с использованием миниприборов, также весьма простых в использовании.

Хотя тест-методы используют и в лаборатории, в частности для скрининга проб, наиболее целесообразно применять их во внелабораторных условиях (on-site), тем более, что on-site анализ представляет собой важное и весьма перспективное направление аналитической химии.

В числе областей, где применение тест-систем уже зарекомендовало себя:

- анализ объектов окружающей среды;
- анализ пищевых продуктов;
- клинический анализ;
- криминалистический анализ;
- военная сфера;
- некоторые отрасли промышленности;
- контроль драгоценных металлов.

Для разработки надежных, чувствительных и селективных тестов используют достижения классической аналитической химии (реакции и реагенты). Однако, еще более важным является поиск новых подходов.

Есть один методологический вопрос, на котором следует остановиться подробнее. Где граница между тест-методами с использованием

простых (с точки зрения их применения) миниприборов и обычными аналитическими методами — фотометрическими, люминесцентными, электрохимическими, — выполняемыми с портативными и автоматизированными приборами? Безусловно, эти направления сближаются; методика все чаще заложена в самом анализаторе, и в этом случае процедура анализа резко упрощается. За исключением самых сложных многофункциональных аналитических методов (ГХ-МС, ИСП-АЭС, ИСП-МС и другие), методы анализа реализуются с использованием все более портативных приборов. Так что указанная граница постепенно размывается.

Это как в случае вычислительной техники: карманный калькулятор пришел на смену громоздким вычислительным машинам.

Это как в массовой медицине: раньше мы могли измерить кровяное давление только в поликлинике, теперь делаем это дома.

Химический анализ тоже будет все более доступен для потребителя. И тест-системы сыграют в этом едва ли не определяющую роль.

Производители и поставщики тест-систем

Amel Instruments Srl, Via S. Giovanni Battista de la Salle 4, 20132 Milan, Italy. Tel: +39-2-27203060. Fax: +39-2-2564832.

Ames Division, Bayer Diagnostics UK Ltd, Stoke Court, Stoke Poges, Slough SL2 4LY, England.

Anachem Ltd., 20 Charles Street, Luton, Beds. LU2 OEB, UK. Tel.: 44 (0) 1582 745000. Fax: 44 (0) 1582 391768.

App-Chem Ltd., Hugmore Lane, Llanypwll, Wrexham, North Wales, LL13 91E, UK. Tel.: +44 (0)1978 661 551. Fax: +44 (0)1978 661 611. E-mail: info@app-chem.com; Website: www.app-chem.com.

Aurora Scientific, Braysdown Works, Braysdown, Peasedown, St. John, Bath BA2 8LL, UK. Tel.: 44 (0) 1761 439139. Fax: 44 (0) 1761 433393.

Behr Labor-Technik GmbH, Spangerstrasse 8, Düsseldorf-Reisholr, D-40599, Germany. Tel.: +49 (0) 211-748-4732. Fax: +49 (0) 211-748-4748.

Best Sensors Co. Ltd., 178-8 Ohguchi-Nakamachi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221, Japan. Tel.: 81-(45)-402-0068. Fax: 81-(45)-402-1161.

BioOrbit Oy, P. O. Box 36, FIN-20521, Turku. Tel.: +358-2410-1100; Fax: +358 2410 1123. E-mail: bioorbit@bioorbit.com.

Bioscience Inc., 1550 Valley Center Parkway, STE 140, Bethlehem, PA 18017, USA. Tel.: 1 610 974 9693. Fax: 1 610 691 2170.

Boehringer Mannheim GmbH, Mannheim, Germany.

CAE EXPRESS, (A Division of Clean Air Engineering), Palatine, USA.

Camlab Limited, Cambridge, UK.

Campro Scientific B. V., Veenendaal, The Netherlands.

The Capital Controls Group Ltd., Park Lane, Minworth, Sutton Goldfield, B76 9BL, UK. Tel.: 44 (0) 121 313 2300. Fax: 44 (0) 121 313 1938. Website: http://www.capital-controls.com.

Cecil Instrument Ltd., Milton Technical Centre, Milton, Cambridge CB4 6AZ, UK. Tel.: 44 (0) 1223 420821. Fax: 44 (0) 1223 420475.
Central Company, 308 West Edgewood, Frindswood, Texas 77546, USA. Tel.: (281) 432-1714.
Fax: (281) 482-9448. E-mail: info@control3.com. Website: http://www.contro13.com.
CHEMetrics Inc., Route 28, Calverton
VA 20138, USA. Tel.: (703) 788-9026, (800) 356-3072. Fax: (703) 788-4856, (540) 788-4856. E-mail: prodinfo@chemetrics.com. Website: http://www.chemetrics.com.
Chromato-sud, 15 Rue d'Artiguelongue, 33240
Saint Antoine, France. Fax: 33 57 940620. Website: http://www.chromatosud.com.
Cole-Parmer International, USA. Fax: (847) 549-1700.
Corporation Scientifique Claisse Inc., Sainte-Foy (Quebec), Canada.
DEXSIL Corporation, One Hamden Park
Drive, Hamden, CT 06517, USA. Fax: (203)248-6523. Website: http://www.dexsil.com.
Dr. Lange, Dr. Bruno Lange GmbH Berlin, Industriemesstechnik, Willstatterstrasse 11, 8-40549 Düsseldorf, Germany. Tel.: (0211) 52830. Fax: (0211) 5288-175.
Drägerwerk AG, Moislinger
allee 53/55, D–23542 Lübeck. Tel.: +49 451 832-3771. Fax: +49 451 882-3900.
Ele International Ltd., Eastman Way, Hemel Hempslead, Herts, HP2
7HB, UK. Tel.: 44 (0) 1442 218355. Fax: 44 (0) 1442 252474. E-mail: ele@eleint.co.uk.
EnSys Inc., Research Triangle Park, NC.
Envirol Inc., 1770 Research Park Way, Suite 160, North Logan, Utah 84341. Tel.: (435) 753-7946. Fax: (435) 787-2878.
Environmental Instruments, Sovereigh House, Queensway, Leamington Spa CV31 3JR, UK. Tel.: +44 (0) 1926 470101. Fax: +44 (0) 1926 338110. E-mail: ei@geotech.co.uk.
Environmental Remediation Equipment Inc., Lafrenaie, Canada.
Environmental Test Systems Inc., Elkhart, Ind., USA.
ESECO-Speedmaster, One Eseco Rd., Cushing, OK 74023, USA.
Eutech Instruments Pte Ltd. 55 Ayer Rajad Crescent, # 04-16/24 Singapore 139949. Tel.: (65) 778-6876. Fax: (65) 773-0836. E-mail: marketing@eutechinst.com. Website: http://www.eutechinst.com.
Gas Tech Inc., 8407 Central Ave., Newark, CA 94560-3431. Tel.: (510) 745-8700.
GreyHound Chromatography, Birkenhead, UK.
HACH Company, 5600 Lindbergh Drive, PQ Box 389, Loveland, Colorado 80539-0389, USA. Tel.: 1 (970) 669-3050. Fax: 1-970-669-2932. Website: http://www.hach.com.
Hanna Instruments, 584 Park East Drive, Woonsocket, RI 02895, USA. Tel.: (800) 426-6287. Website: www.hanna-inst.com.
Helling Kommanitgesellschaft für Industrieprodukte und Anlagenbau, Sylvesteallee 2, D–22525 Hamburg. Tel.: (040) 547180. Fax: (40)542061.
HNU Systems Inc., 160 Charlemont Street, Newton, MA 02161-9987, USA. Tel.: (617) 964-6690. Fax: (617) 558-0056.
HNU-Nordion Ltd OY, Helsinki, Finland.
ImmunoLab GmbH, Kassel, Germany.
Industrial Test Systems Inc., 1875 Langston Street, Rock Hill, SC 29730, USA. Tel.: (800) 861-9712, (303) 329-9712. Fax: (803) 329-9743. E-mail: its@cetlink.net. Website: www.sensafe.com.
Iris Instruments, Orleans, Cedex 2, France.

J. T. Baker Inc., 222. Red School Lane, Phillipsburg, NJ 08865, USA, Fax: (908) 859-9318.
Jenway Ltd., Gransmore Green, Felsted, Dunmow, Essex CM6 3LB, England.
Jepson Bolton and Co. Ltd., Watford, UK.
Kand M Environmental, 2421 Bawland Pkwy Unit 102, Virginia Beach, Virginia 23454, USA. Tel.: (800) 808-2234, (304) 431-2260. Fax: (804) 431-2255
Kimoto Eletric Co., Ltd., Osaka, Japan.
Lumidor Safety Products, 11221 Interchange Circle South, Miramar, FL 33025. Tel.: (305) 433-7000. Fax: (305) 433-7730.
M. P. K. Omega Co: 3615 Carson, Amarillo. Tex. 79109.
Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, P. O. Box 10 13 52. D–52313 Duren, Germany. Tel.: (02421) 969-0. Fax: (02421) 969-199, Website: http://www.macherey-nagel.com. E-mail: sales@macherey-nagel.de.
MCB Reagents: 480 Democrat Rd. Gibbstown, NJ, USA.
Merck KGaA. P. O. Box 4119, D–64271 Darmstadt, Germany. Tel.: +49 6151 727143. Fax: +49 6151723880. E-mail: environ.analysis@merck.de. Website: http://www.merck.de.
Millipore Corp., 80 Ashley Rd., Bedford, MA 01730, USA. Tel.: 275-9200. Fax: (617) 275-5550.
MSA: Mine Safety Appliances Co.
M-Tech Diagnostics Ltd., Warrington UK.
Myron L. Fax: 619/931-9189.
NECi, The Nitrate Elimination Company Co., Inc. (USA).
Ohmicron Environmental Diagnostics Inc., 375 Pheasant Run, Newtown, PA 18940, USA. Tel.: (215) 860-5115. Fax: (215) 860-5213.
Orion Research Inc. 500 Cumming Center, Beverly, MA 01915-6199, USA. Tel.: 978-232-6000. Fax Int'l: 978-232-6031.
Oxford Limited, Wave Road,: Basingstoke, Hants., RG24 8PW, UK. Tel.: 44 (0)1256841144. Fax: 44 (0) 1256 463388. Telex: 858793 INIPAT G.
Palintest Ltd., Palintest House, Kingway Team Valley, Gateshead, Tyne and Wear, England NE11 ONS. Tel.: 0191 491 0808. Fax: 0191 482 5372, E-mail: palintest@palintest.com.
Petrolab Corp., 874 Albany-Shaker Rd., Latham, NY 12100, USA. Fax: (518) 783-5185.
Pierce, a Perstorp Biotec Company, 3747 N. Meridian Road, P. O. Box 117, Rockford, IL 61105, USA. Tel.: (800) 874-3723, (815) 968-0747.
Pointe Scientific Inc., 1025 Joh A. Papalas Drive, Lincoln Park, Michigan 48146, USA. Tel.: (800) 445-9853, (313) 383-7220. Fax: (313) 383-7841.
Professional Test Systems, Summer Cout, Manafon, Welshpoal, Powys SY21 8BJ, UK. Tel.: (01686) 650170. Fax: (01686) 650170. E-mail: sales@proftest.com. Website: www.proftest.com.
Quadrex Scientific, Weybridge, UK.
Quest Technologies Inc., 510 South Worthington Street, Oconomowoc., WI 53066, USA Matheson.
Randox Laboratories Ltd., 55 Diamond Road, Grumlin, Country Antrim, UK BT29 4QY. Tel.: +44 1819 422413. Fax: +44 1819 452912. E-mail: randox@compusere.com.
Riedel-de-Haën, Postfach 100262, D–30918 Seelze, Germany. Tel.: (5137) 999-273. Fax: (05137) 999-502.

Robin Instruments Ltd., Bagshot, UK.
Supelco, Inc. Supelco Park. Bellefonte, PA 16823-0048
USA. Phone: 300-247-6623 / 8143593441. Fax: 800-447-3044; 814-359-3044.
SDI-Ensys Europe Ltd., Alton, UK.
SECOMAM, Domont, France.
The Tintometer Ltd., Salisbury, UK.
Thomas Scientific, P. O. Box 99, Swedesboro, NJ 08085-0099, USA.
Tintometer GmbH, Schleefstrasse 8 a, 44287 Dortmund, Germany.
Tel.: +49 (0) 231 94 51 00. E-mail: technik@tintometer.do.eunet.de.
Toyo Roshi International, Inc. 7005. Flourr St. Suite 1901,
Los Angeles Calif. 90017 (213) 489-3232.
Trans Instrument, No 8 Aljunied, Ave 3, Oakwell Building, Singapore 389933.
Tel.: (65) 742-0367. Fax: (65) 742-5082. E-mail: transins@pacific.net.sg.
Tudor Seilentific Glass Co 555 Edgexield Rd., Belvedere, SC 29841. (803) 279-4666.
Waterra (UK) Ltd., Solihull, UK.
Witratemp-Industrievertretungen, D–92256 Hahnbach, Wüstenauer Weg
13, Süss, Germany. Tel.: 99664-1543. Fax: 09664-404. (Products of Dr. Lange Co.)
WPA Ltd., The Old Station, Linton, Cambridge, CBI 6NW, UK. Tel.: +44 1223 892688.
Fax: +44 1223 894118. E-mail: sales@wpaltd.co.uk. Website: www.wpaltd.co.uk.
WTW, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Karl-Slevogt-Strasse
1, D–82362, Weinheim, Germany. Tel.: (0881) 183-0. Fax: (0881) 62539.
E-mail: info@wtw.com. Website: http://www.wtw.com.
+Аналит-центр, 14, проспект Добролюбова, 197198 Россия, Санкт-Петербург.
Тел.: +7 312 238-9558. Факс: +7 812 233-8989.
Аргумент, НТТС, п/я 459, 121374 Россия, Москва. Тел: +7 095 954-0179,
+7 095 440-1455. Факс: +7 095 954-3719.
Ассоциация «Экоаналитика», 119899 Россия, Москва, Ленинские горы,
МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет. Тел.: +7 095 939-5564.
Факс: +7 095 939-4675.
Владимирский государственный университет, Химический факультет,
ул. Горького, 87, 600000 Россия, Владимир. Тел.: +7 0922 333777,
E-mail: amelin-m2@vpti.vladimir.su.
ГосНИИ Химаналит, Набережная обводного канала, 150,
198020 Россия, Санкт-Петербург. Тел.: +7 812 186-6749. Факс: +7 812 186-6749.
Костип, ул. Народного
ополчения, 38, стр. 2, 129293 Россия, Москва. Тел. / факс: +7 095 943-6348.
Кристмас+К°, Набережная Фонтанки, 102, 191180 Россия, Санкт-Петербург.
Тел.: +7 812 112-4114; +7 812 164-6042; +7 812 164-3101. Факс: +7 812 112-4114.
Химаналитика, Сельскохозяйственная ул. 12а. Россия, Москва.
Экотест, Енисейская
ул. 10, к. 308, 129344 Россия, Москва. Тел.: +7 095 471-5226; +7 095 461-5301.

Предметный указатель